

Instrumentelle Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in römischen Bleigegegenständen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Pius August Schubiger

von Uznach (Kt. St. Gallen)

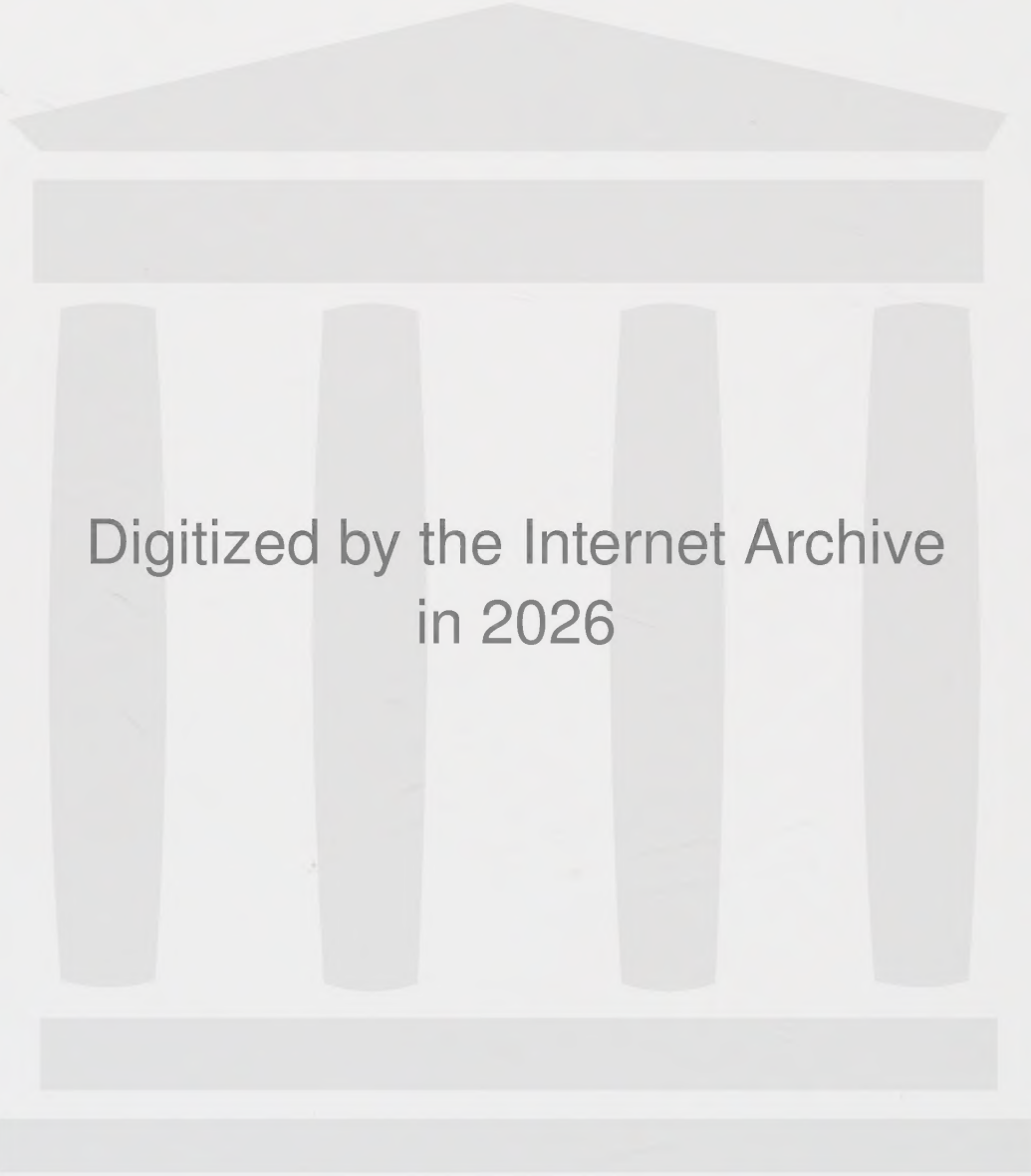
Begutachtet von den Herren

PD Dr. A. Wytenbach

Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1972

Hausdruckerei des Eidg. Instituts für Reaktorforschung, Würenlingen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507210_0078

Instrumentelle Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in römischen Bleigegenständen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Pius August Schubiger

von Uznach (Kt. St. Gallen)

Begutachtet von den Herren

PD Dr. A. Wyssenbach

Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1972

Hausdruckerei des Eidg. Instituts für Reaktorforschung, Würenlingen

Spektralanalyse in römischen Bergwerken
Instrumentelle Analyse von

Georgius-Dorland

von

Georgius-Dorland

Georgius-Dorland

Georgius-Dorland

von

Georgius-Dorland

von

Georgius-Dorland

Georgius-Dorland

Georgius-Dorland

Georgius-Dorland

Georgius-Dorland



Georgius-Dorland

Georgius-Dorland

Meiner Frau Jeanne und
meinen Eltern gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen unter der Leitung von Herrn PD Dr. A. Wyttbach und Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald durchgeführt.

In besonderer Masse bin ich Herrn PD Dr. A. Wyttbach für viele fruchtbare Diskussionen, Anregungen und unermüdliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald möchte ich für die Ermöglichung der Arbeit und die mir jederzeit entgegengebrachte Unterstützung herzlich danken.

Ferner möchte ich an dieser Stelle Herrn Aebersold vom Bestrahlungsdienst für die Durchführung zahlreicher Bestrahlungen, Frau E. Dubois und den Bibliotheksangestellten für die zuverlässige Beschaffung der gewünschten Literatur, Dr. J. Patry und den Operateuren des Rechenzentrums für ihren Einsatz und Frl. R. Colombo und Herrn B. Benz sowie allen an der Durchführung der Arbeit beteiligten Mitarbeitern für ihre Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. Grögler vom Physikalischen Institut der Universität Bern, Frl. Dr. Osterwalder vom Historischen Museum Bern, Herrn Dr. Bögli vom Musée d'Avenches, Herrn Dr. Barth vom Historischen Museum Basel, Herrn Prof. Dr. Laur und Frl. Dr. Geisser vom Römerhaus und Museum Augst, Herrn Dr. Hartmann vom Vindonissa-Museum in Brugg und Herrn Dr. Mühletaler vom Landesmuseum Zürich danke ich für die grosszügige Ueberlassung von Proben römischer Bleigegenstände.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
<u>1. Einleitung</u>	1
1.1. Uebersicht über naturwissenschaftliche Untersuchungen an archäologischen und kunsthistorischen Objekten	1
1.2. Bisherige Arbeiten über Untersuchungen an römischen Bleigegenständen	2
1.3. Problemstellung	5
<u>2. Arbeitsmethode</u>	6
2.1. Allgemeine Ueberlegungen	6
2.2. Probenvorbereitung	7
2.2.1. Probenentnahme und -vorbehandlung	7
2.2.2. Probenform und Probe-Detektorgeometrie	7
2.3. Herstellung des Standardbleis	12
2.4. Aktivierungs- und Messbedingungen	14
2.4.1. Aktivierungen	14
2.4.2. γ -Spektrometrie	15
2.5. Auswertung der Gammaspektren mit dem Computerprogramm JEANNE	18
2.5.1. Einführung: Forderungen an das Computerprogramm	18
2.5.2. Beschreibung des Hauptprogramms JEANNE und der Unterprogramme	19
2.5.3. Beschreibung der ausgedruckten Information	29
<u>3. Leistungsfähigkeit des Computerprogramms JEANNE</u>	32
3.1. Modellversuche	32
3.2. γ -Spektren von Bleigegenständen	47
<u>4. Reproduzierbarkeit der gesamten aktivierungsanalytischen Bestimmungen</u>	54
<u>5. Untersuchungen zur Frage der Homogenität von römischen Wasserleitungsrohren</u>	57

	<u>Seite</u>
<u>6. Gegliederte Analysenresultate</u>	61
<u>7. Versuch der Interpretation der Resultate in Hinsicht auf archäologische Fragestellungen</u>	67
7.1. Abschätzung der Verwendbarkeit der bestimmten Spurenelemente zur Charakterisierung der römischen Bleigegenstände	67
7.1.1. Voraussetzungen	67
7.1.2. Das Verhalten der Spurenelemente während dem Verhüttungsprozess	68
7.2. Ergebnisse der Untersuchungen von einzelnen funktionellen Gruppen	70
7.2.1. Versuch einer Gruppierung der englischen Bleibarren nach möglichen Herkunftsorten und Abschätzung möglicher Ursprungsorte des Arboner und Basler Bleibarrrens	70
7.2.2. Zur Frage der Entsilberung	72
7.2.3. Vergleich der Rohre mit den Barren	75
7.2.4. Nahtstellen an den Bleirohren	78
7.3. Dea Artio: Herstellung in römischen Zeiten	80
7.4. Versuch einer Gliederung aller Normalproben nach Herkunftsorten	84
7.4.1. Einführung	84
7.4.2. Beschreibung der Average-Link-Cluster-Analyse	87
7.4.3. Resultate der Average-Link-Cluster-Analyse	88
<u>8. Zusammenfassung</u>	92
Literaturverzeichnis	95
<u>Anhang A:</u> Ermittlung der festgehaltenen Beziehungen D/A , B/A und $p\sigma$ und eines Näherungswertes für σ	98
<u>Anhang B:</u> Funktionell geordnete Zusammenstellung aller untersuchten Bleigegenstände	104

1. EINLEITUNG

1.1. Uebersicht über naturwissenschaftliche Untersuchungen an archäologischen und kunsthistorischen Objekten

Der rasch ansteigende Umfang der Literatur zeigt die wachsende Bedeutung naturwissenschaftlicher Untersuchungen von archäologischen Objekten. Nach Werner [1] lassen sich dabei zwei Hauptanalysenarten unterscheiden, nämlich erstens systematische Analysen, d. h. Analysen einer grösseren Zahl von Gegenständen um Resultate mit statistischer Signifikanz zu erhalten, und zweitens spezifische Analysen, d. h. Untersuchungen an Einzelobjekten oder kleinen Gruppen, welche zur Aufklärung spezieller Probleme des fraglichen Objektes dienen (z. B. Altersbestimmung).

Die Wahl der Analysenmethode wird durch das Problem und die zu untersuchenden Objekte bestimmt. Interessiert man sich für die chemische Elementar-Zusammensetzung, so wird man entweder eine Analyse der Makrokomponenten (Haupterfordernis: Zerstörungsfreiheit) oder/und eine der Mikrokomponenten (Haupterfordernis: Empfindlichkeit) durchführen. In andern Fällen, z. B. bei einer Altersbestimmung, wendet man vielleicht eine Isotopenanalyse an. Unter allen Methoden haben die radiochemischen und kernphysikalischen eine grosse Bedeutung erlangt (siehe Miller [2]). Die spezielle Eignung der Aktivierungsanalyse (geringe benötigte Substanzmengen, extreme Empfindlichkeit) wird von Gordus [3, 4] ausführlich beschrieben. Im folgenden seien ein paar interessante Probleme, die mit verschiedensten Methoden gelöst wurden, aus der Literatur herausgegriffen.

Die Lösung monetärer Fragen mit Hilfe einer systematischen Makrokomponentenanalyse gelang mehreren Autoren. Metcalf und Schweizer [5, 6] klärten u. a. die interessante Frage eines Justizirrtums (unter dem englischen König Henry I, um 1100) an Münzgiessern, während Wytttenbach [7] Absolutgehalte von Berner Silbermünzen bestimmte.

Ein häufiges Problem ist die Unterteilung äusserlich gleichartiger Gegenstände in Gruppen, welche z. B. durch verschiedenes Alter oder verschiedene Herstellungsarten bedingt sind. Sayre [8, 9, 10] konnte u. a. blaues Kobaltglas mykenischen und ägyptischen Ursprungs (beide um 2000 v. Chr.) mit Hilfe von systematischen Mikrokomponentenanalysen eindeutig unterscheiden.

Ähnlich den obigen Problemen sind die Fragen der Ausbreitung von Kulturen oder des Verlaufs von Handelswegen. Sieveking [11] zeigte die Verbreitungsgebiete prähistorischer Feuersteine verschiedener Gruben. Die Arbeitsgruppe von Sayre [12] und andere [13, 14, 15, 16] untersuchten die geographische Ausbreitung von Kulturen im Mittleren und Fernen Osten anhand von Tonscherben. Durch Identifizieren von Obsidianen aus allen Teilen Amerikas konnte Griffin [17] den Verlauf frühzeitlicher Verkehrsachsen feststellen.

Zum Schluss sei noch auf den wichtigen Problemkreis des Erkennens von Fälschungen hingewiesen. Neben andern haben Lux [18] und Strauss [19] mit Hilfe der Spurenelemente in Bleiweiss Unterscheidungskriterien für Gemälde niederländischer und venezianischer Meister gefunden.

1. 2. Bisherige Arbeiten über Untersuchungen an römischen Bleigegenständen

Die Anfänge der Metallurgie des Bleis reichen ziemlich weit zurück. Die frühesten Bleifunde stammen von Troja (Bleifigur 3000 - 1500 v. Chr.), aus Mykenä (Ringe), phönizischen Kolonien (Bleiklammern) und aus Pfahlbauten (Bleigewichte). Ebenfalls bekannt war das Blei den Ägyptern und Griechen, welche ihr Blei in Laurion, Rhodos und Zypern schürften. Erst mit den Römern fand das Blei sehr ausgedehnte Verwendung, so z. B. für Wasserrohre, Bleche, Gewichte, Plaketten und Kämmen. Die überragende Bedeutung des Bleis für die Römer zeigt auch der Umstand, dass in den spanischen Bleigruben zur Zeit der Römer mehrere tausend Sklaven arbeiteten.

Da Blei in der römischen Zivilisation überall gegenwärtig war, kann man erwarten, durch genaue Untersuchungen von römischem Blei wertvolle Hinweise auf verschiedene Aspekte der römischen Geschichte (Handelswege, Kolonisation, Organisation von Bergwerksbetrieben usw.) zu erhalten. Dabei lassen sich römische Gegen-

stände grundsätzlich auf drei verschiedene Arten beschreiben:

- a) auf Grund ihrer Inschriften und Formen (vor allem Barren und manchmal Rohre sind mit einer Art Fabrikationsstempel versehen),
- b) auf Grund der chemischen Zusammensetzung und
- c) auf Grund der Bleiisotopenverhältnisse.

Im folgenden seien in Kürze die Arbeiten über römisches Blei seit Beginn dieses Jahrhunderts zusammengefasst.

Whittik [26] und andere [27] haben versucht, die Inschriften und Formen der Bleibarren von Arbon und Basel zu deuten. Ihre Folgerungen über die Herkunftsorte sind aber ziemlich unsicher, sie beschränken sich auf Mutmassungen.

Englische Autoren (Gowland [20, 21], Tylecote [22], Davies [23]) und Petrikovits [37] haben sich eingehend mit römischen Minen und der Technologie und Verbreitung von römischem Blei befasst. Da ihre Analysenmethoden noch sehr unempfindlich waren, beschränkten sich ihre Schlüsse auf Spekulationen über mögliche Herkunftsminen bestimmter englischer Bleibarren auf Grund ihrer Inschriften und Kupfer/Antimon-Verhältnisse.

Brandenstein und Schroll [24] haben funkenspektrometrische Spurenelementbestimmungen an einem römischen Bleirohr von Magdalensberg (Kärnten) und an den Bleifiguren von Frögg (Kärnten) vorgenommen. Sie verglichen die Resultate mit den Element-Zusammensetzungen von nahegelegenen Bleimineralen und kamen zum Schluss, dass das Blei wohl eher nicht von ihnen stamme.

Ähnliche Untersuchungen führte de Carvalho [25] auf nasschemischem Weg mit Rohren von Caldas de Monique und Conimbriga (beide Portugal) durch. Auf Grund seiner Analysen kommt er zum Schluss, dass die benachbarten Bleimineralen als Ursprungsorte nicht in Frage kommen.

Grögler [28] hat versucht, die Herkunft verschiedener römischer Bleirohre aus ganz Europa mit Hilfe der Messung der Bleiisotopenverhältnisse zu bestimmen. Da die meisten europäischen Bleigruben, mit denen er die Resultate verglich,

sehr ähnliche Verhältnisse haben, konnte er keine allgemeinen Zuordnungen machen. Bestenfalls konnten nach dem Ausschlussprinzip bestimmte Gruben mit extremen Isotopenverhältnissen als Herkunftsorte spezieller Proben ausgeschlossen werden.

Brill und Wampler [49] versuchten ebenfalls mit Hilfe der Bleiisotopenverhältnisse eine Korrelation zwischen Bleigegenständen und möglichen Abbautätten zu finden. Ihre Resultate erlauben jedoch nur beschränkte Schlüsse auf die Herkunft von Bleigegenständen, da sich die Bleiisotopenverhältnisse einiger Grubenorte nicht voneinander unterscheiden lassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Literatur über die Beschreibung römischer Bleiprobe n nicht sehr umfangreich ist, wobei in bezug auf die drei anfangs erwähnten Untersuchungsmethoden folgendes zu bemerken ist.

Die Auswertung von Formen und Inschriften erweist sich wegen der kleinen Zahl von mit Inschriften versehenen Gegenständen als nicht allgemein anwendbar.

Die Untersuchungen auf Grund der chemischen Zusammensetzung befassen sich vor allem mit englischen Bleiprobe n, wobei die Analysenresultate (Cu, Sb, Fe, Ni, Zn, Ag) infolge mangelnder Empfindlichkeit der nasschemischen Analysemethoden sehr lückenhaft sind. Analysen anderer Bleigegenstände sind sehr beschränkt vorhanden, dabei wurden teils klassische, teils funkenspektrometrische Methoden angewandt.

Zur Bestimmung der Bleiisotopenzusammensetzung von Erzen römischer Gruben und von römischen Gegenständen sind umfangreiche Arbeiten durchgeführt worden. Eine allgemeine Korrelation zwischen Gegenständen und Grubenerz liess sich jedoch infolge zu ähnlicher Verhältnisse unter einzelnen Gruben nicht durchführen.

1.3. Problemstellung

- a) Es soll die Eignung der instrumentellen und zerstörungsfreien Aktivierungsanalyse für eine spezielle und systematische Untersuchung im Sinne von Werner [1] zur Bestimmung von Spurenelementen in römischen Bleiprobe n geprüft werden. Aus dem Problem ergeben sich folgende Anforderungen, die erfüllt sein müssen:
- Zerstörungsfreiheit (im chemischen Sinne), vor allem um eine möglichst rationelle Arbeitsweise zu ermöglichen und auch um die Proben für spätere andersartige Untersuchungen weiterhin zur Verfügung zu haben.
 - Hohe Empfindlichkeit, damit eine möglichst grosse Zahl von Spurenelementen genau erfasst werden kann.
 - Möglichkeit der Auswertung mit Rechenmaschinen, diese Forderung ergibt sich aus der ersten; eine schnelle Arbeitsweise (um Reihenuntersuchungen zu ermöglichen) verlangt auch ein schnelles und zuverlässiges Auswerteverfahren.
- b) Mit Hilfe der erarbeiteten Methode soll eine repräsentative Anzahl römischer Bleiprobe n analysiert werden.
- c) Die erarbeiteten analytischen Resultate sollen daraufhin geprüft werden, ob sie zur Klärung spezieller Fragen geeignet sind, wie z. B. :
- Fragen zur Blei-Technologie der Römer
 - Echtheitsprüfungen
 - Gruppenbildung durch statistische Methoden zur Korrelation der Gruppen mit Fundorten oder vermuteten Schürforten.

Damit sollte es möglich werden, in einer abschliessenden Betrachtung die Leistungsfähigkeit und Anwendbarkeit der Methode auf umfassendere Untersuchungen an römischen Bleigegegenständen zu beurteilen.

2. ARBEITSMETHODE

2. 1. Allgemeine Ueberlegungen

Die Anforderungen an die Analyse, welche bei der Problemstellung in Kapitel 1. 3. erwähnt wurden, bestimmen auch die genaueren Bedingungen der Methode.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu gewährleisten, müssen die Proben mit thermischen Neutronen, welche mit relativ grossem Fluss vorhanden sind, aktiviert werden. Damit die Analyse einer Probe rasch vor sich geht, wird die Messung der Aktivierungsprodukte ohne vorausgehende chemische Trennung verlangt. Bei der Vielzahl der Aktivierungsprodukte ist dann nur noch die hochauflösende γ -Spektrometrie mit Ge(Li)-Detektoren fähig, auswertbare Spektren zu liefern. Diese sollten in digitaler Form, die eine Auswertung mit dem Computer möglich macht, ausgegeben werden.

Genaue Analysenresultate können nur erhalten werden, wenn alle Proben der gleichen Vorbehandlung unterliegen und die gleiche Form haben (Gründe siehe 2. 2. 1. und 2. 2. 2.).

In der geforderten Form (keine nasschemische Trennung) ist γ -Spektrometrie nur möglich, wenn eine sehr geringe Matrixintensität vorhanden ist. Diesbezüglich sind die Verhältnisse für das Pb sehr gut (wenige und schwache γ -Linien), ein Zinngehalt (in unserem Fall das unempfindlichste Spurenelement) von 1 ‰ ergibt immerhin noch eine gleich grosse Zählrate wie 100 ‰ Blei.

2.2. Probenvorbereitung

2.2.1. Probenentnahme und -vorbehandlung

Da für die meisten Elemente Konzentrationen im ppm¹⁾-Bereich erwartet werden, ist anzunehmen, dass eine unsorgfältige und unsaubere Art der Probenbehandlung nicht ohne Einfluss auf die Analysenergebnisse bleibt. Deshalb wurde das folgende Vorgehen gewählt:

Die zur Probenentnahme vorgesehene Stelle des Bleiobjektes wird mit einem Stahlmesser von allen Ablagerungen und Korrosionsprodukten befreit. Anschliessend wird die Probe herausgeschnitten. Eine visuelle Kontrolle der Stahlmesser zeigt, dass sich diese sehr stark abnützen. Um evtl. Spuren der Schneidewerkzeuge zu entfernen, werden die Probenoberflächen noch mit einem Diamantziehmesser sorgfältig gesäubert. Da die unten angeführten Gründe eine definierte Probendicke verlangen, werden die Bleistücke mit einer kleinen, manuell zu betätigenden Walze gewalzt.

2.2.2. Probenform und Probe-Detektorgeometrie

Für die Abhängigkeit der Impulsrate des Photopeaks von der Probenform und -geometrie können drei Effekte verantwortlich gemacht werden:

- a) Die Selbstabsorption, welche eine Verkleinerung des Neutronenflusses in der Probe zur Folge hat.
- b) Die Selbstabschirmung, welche die emittierte γ -Strahlung durch die Probe selbst erleidet.
- c) Die Änderungen in der Probe-Detektorgeometrie, welche (bezogen auf einen Standard) zu einer zu grossen oder zu kleinen Impulszahl führen können.

¹⁾ ppm = parts per million

Die durch den dritten Effekt bedingten Schwankungen lassen sich eliminieren durch Einhalten einer konstanten Anordnung der Probe gegenüber dem Kristall. Die beiden andern Effekte lassen sich berechnen. Sie haben die gleiche mathematische Form und können für plattenförmige Proben hergeleitet werden:

Es sei I_0 = Intensität an der Oberfläche, d. h. Dicke $z = 0$

und I_z = Intensität an der Stelle der Dicke $z \neq 0$

Es gilt nach dem Abschwächungsgesetz für γ -Strahlung und Neutronen:

$$I_z = I_0 e^{-\mu z}$$

Integration über die ganze Probe von $z = 0$ bis $z = d$ ergibt:

$$\bar{I} = \frac{\int_0^d I_0 e^{-\mu z} dz}{\int_0^d dz} = I_0 \frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}$$

Selbstabsorption:

$$\text{Es gilt: } \mu = \sum_{i=1}^m N_i \sigma_i \text{ cm}^{-1}$$

d. h. der makroskopische Wirkungsquerschnitt μ wurde für eine Bleiprobe berechnet, wobei als Verunreinigungen Cu, Ag, Sn, Ni, Fe, Cd, As, Sb, Zn mit den höchsten in der Literatur gefundenen Konzentrationen angenommen wurden. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Daten zusammengestellt, wobei N_i = Atome/cm³ und σ_i = Einfangquerschnitt für thermische Neutronen bedeuten.

Tabelle 1: Abschätzung des makroskopischen Wirkungsquerschnittes zur Berechnung der Selbstabsorption

Element	σ_i [barn]	max. Wert röm. Blei in Lit.	N_i [cm ⁻³] ¹⁾	$N_i \sigma_i$ [cm ⁻¹]
Cd	2537	100 ppm	$6,0 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Pb	0,17	100 %	$2,9 \cdot 10^{22}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$
Zn	1,1	3 %	$3,0 \cdot 10^{21}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Sb	5,7	500 ppm	$2,8 \cdot 10^{20}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Ag	64,8	300 ppm	$1,9 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Cu	3,85	1000 ppm	$1,1 \cdot 10^{20}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Fe	2,62	1000 ppm	$1,2 \cdot 10^{20}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Sn	0,625	4700 ppm	$2,6 \cdot 10^{20}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
As	4,3	100 ppm	$6,0 \cdot 10^{18}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Ni	4,6	10 ppm	$1,1 \cdot 10^{18}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
			$\sum_{i=1}^m N_i \sigma_i =$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

$$1) N_i = \frac{\text{ppm}_i \cdot \rho_{\text{Pb}} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-6}}{MG_i}$$

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass der grösste einzelne Anteil von Kadmium herrührt. Bei der angenommenen Probenzusammensetzung ergeben sich für $\bar{I}/I_0$ folgende Werte: 0,987 für eine Schichtdicke von 10 mm, 0,997 für eine Schichtdicke von 2 mm, 0,999 für eine Schichtdicke von 1 mm.

Selbstabschirmung:

Die Schwächung der γ -Strahlung ist energieabhängig, d. h. sie muss für jede γ -Linie einzeln berechnet werden. Eine Zusammenstellung der Abschwächungswerte für verschiedene Probendicken zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Berechnete Selbstabschirmung verschiedener γ -Strahlung bei verschiedenen Probendicken

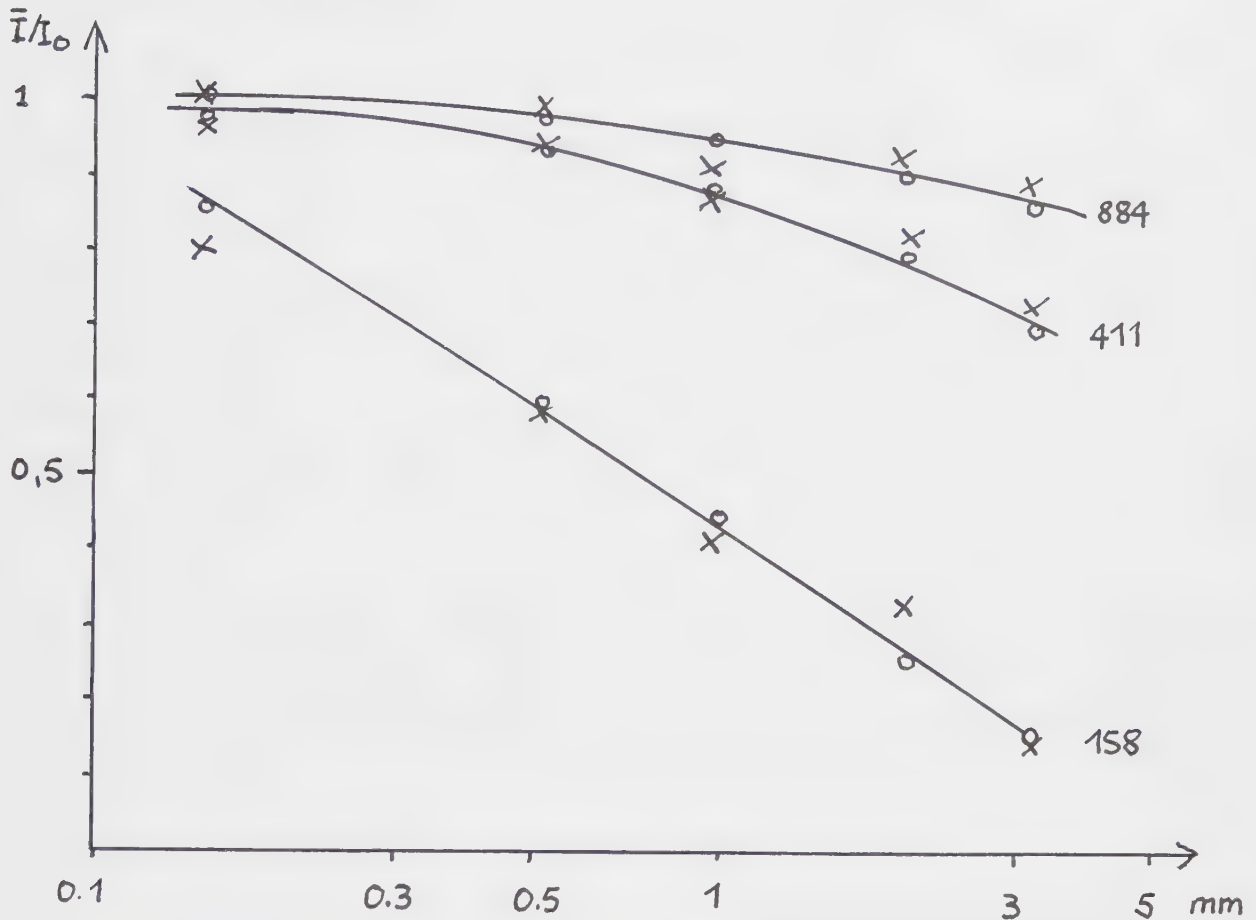
Nuklid	γ -Energie MeV	$\mu^1) [\text{cm}^{-1}]$ für Pb	Schwächung der γ -Strahlung ²⁾ bei einer Probendicke von:					
			10 mm	5 mm	2 mm	1,5 mm	1 mm	0,3 mm
^{123}Sn	0,16	20,8	95,2	90,3	77	69,4	57,9	25,6
^{117}Cd	0,43	2,3	60,9	40,6	19,9	15,7	10,3	3,3
$^{69\text{m}}\text{Zn}$	0,44	2,3	60,9	40,6	19,9	15,7	10,3	3,3
^{76}As	0,55	1,4	47,5	29,2	13,3	10,3	7	2,2
^{122}Sb	0,56	1,4	47,5	29,2	13,3	10,3	7	2,2
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0,66	1,2	41,8	24,8	11,1	8,5	5,8	1,8
$^{204\text{m}}\text{Pb}$	0,9	0,9	34,1	19,5	8,5	6,9	4,5	1,3
^{66}Cu	1,04	0,74	29,5	16,5	7,2	5,4	3,6	1,1

1) einer Tabelle von Kraindl [29] entnommen

2) $\frac{I_0 - \bar{I}}{I_0} \cdot 100 \%$

Die graphische Darstellung (Fig. 1) zeigt die Uebereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte für die Energien von 158, 412, 884 keV.

Fig. 1: Theoretische (o) und experimentelle (x) Werte für die γ -Selbstabschirmung in plattenförmigen Bleiprobe



Aus den vorstehenden Ueberlegungen ergeben sich für die Probendicke folgende Schlüsse:

Aus Gründen einer möglichst hohen Nachweisempfindlichkeit ist eine möglichst grosse Probendicke erwünscht. Um jedoch den Einfluss einer wechselnden Probenzusammensetzung (Neutronenabsorption!) möglichst klein zu halten sowie bei einer relativ kleinen γ -Selbstabschirmung arbeiten zu können, wurde eine Probendicke von 0,3 mm gewählt. Damit ergibt sich bei einem Höchstdurchmesser von 20 mm (Begründung siehe unten) für eine kreisförmige Probe ein Maximalgewicht von etwa 1 g, was allerdings bei den zur Verfügung stehenden Proben nie erreicht wurde (durchschnittliches Gewicht etwa 200 mg).

Eine Vergrößerung der Probendicke um 1 mm ergibt bei der in Tabelle 1 angenommenen Probenzusammensetzung eine Erhöhung der Neutronenabsorption um etwa 0,1 %, während die γ -Selbstabschirmung für eine Energie von 160 keV bei einer Vergrößerung der Probendicke von 0,3 auf 0,4 mm eine Erhöhung von etwa 10 % erfährt.

In bezug auf die Probe-Detektorgeometrie wurde experimentell folgendes festgestellt: Die horizontale Verschiebung einer punktförmigen Quelle um 5 mm (vom Zentrum) führt zu einer Abnahme der Zählrate um 1,5 %. Der Fehler ist kleiner bei Verwendung von nichtpunktförmigen Proben; bei der Ausdehnung einer punktförmigen Quelle zu einer kreisrunden Probe von 12 mm Durchmesser resultiert eine 1 %ige Abnahme der Zählrate. Wird die Dicke der Probe um 1 mm erhöht (und somit der Schwerpunkt der Probe bezüglich Detektor um 0,5 mm), vermindert sich die Impulsrate um 1 %.

Die zulässige Toleranz der Probenform wird demnach hauptsächlich durch die γ -Selbstabschirmung bestimmt; die von uns erreichte Konstanz in der Schichtdicke von $\pm 0,015$ mm gewährleistet eine Konstanz der Impulsrate von besser als ± 1 %.

2. 3. Herstellung des Standardbleis

Das übliche Verfahren, verdünnte Lösungen auf Papier aufzutragen und einzutrocknen und dieses in Polyäthylenbüchsen zu bestrahlen, eignet sich höchstens, um anfangs einmal die Konzentrationen im gewählten Bleistandard zu bestimmen. Als dauernd zu gebrauchende Bezugsstandards eignen sie sich aber aus mehreren Gründen nicht:

- Die Bestrahlungsdauer wird limitiert durch die begrenzte Strahlenfestigkeit der Polyäthylenbüchsen.
- Die γ -Selbstabschirmung ist in Standard und Bleiprobe verschieden.
- Die Spektrenform (Untergrund) des Standards ist sehr verschieden von jener der Bleiprobe.

Deshalb verwendeten wir als Standard ein sehr reines Fluka-Blei¹⁾, dem wir die gesuchten Elemente gezielt zulegierten. Eine aktivierungsanalytische Untersuchung ergab lediglich einen Cu-Gehalt von unter 1 ppm, die andern uns interessierenden Elemente (Sn, Au, As, Sb, Ag) wurden nicht festgestellt. 10 g von diesem Blei wurden nun in eine Quarzampulle eingefüllt und die Elemente Sn, Ag, Au, Sb, As, In und Mn beigelegt. Die ganze Mischung wurde in der Quarzampulle zur Trockne eingedampft. Unter Hochvakuum wurde die Ampulle abgeschmolzen und in einem Ofen 24 Stunden auf 370 - 390° C erhitzt. Die geschmolzene Lösung wurde anfänglich einer Vibration ausgesetzt. Um keine Zeit für Phasenbildungs- und ähnliche Abkühlvorgänge zu lassen, wurde die Probe in Wasser abgeschreckt.

Das Produkt wurde mit Hilfe des zugesetzten ¹⁹⁸Au auf seine Homogenität untersucht. Dabei stellten wir fest, dass ein radialer Konzentrationsgradient (in der Abkühlrichtung) vorhanden war.

Die an der Oberfläche vorhandenen Salze wurden verworfen und der Rest der Probe erneut in eine Quarzampulle gefüllt, unter Hochvakuum abgeschmolzen und während 12 Stunden auf 370° C erhitzt. Um die Abkühlzeit zu verringern, wurde die Probe in Eiswasser abgeschreckt. Diesmal konnten mit Hilfe von ¹⁹⁸Au keine Inhomogenitäten mehr festgestellt werden.

Eine weitergehende Untersuchung des walzenförmigen Standardbleis (Länge der Probe etwa 5 cm, Durchmesser 8 mm) erfolgte mit Hilfe der instrumentellen Aktivierungsanalyse. Sie ergab, dass das Standardblei in bezug auf die untersuchten Elemente innerhalb der Messgenauigkeit homogen ist (genaue Beschreibung der Versuche und Interpretation siehe Kap. 4).

Zur Bestimmung der Absolutwerte wurden zwei Proben des Standardbleis gleichzeitig mit je zwei reinen Referenzstandards²⁾ aller interessierenden Elemente

1) Blei in Stäbchen, puriss. (99,9995 %), A, 15300

2) Auftropfen und Verdampfen von entsprechenden Lösungen auf Papier in kleinen Polyäthylenbüchsen.

bestrahlt, wobei die nötigen Korrekturen (nach Kap. 2. 2. 2.) rechnerisch ausgeführt wurden.

Folgende Gehalte wurden gemessen:

Sn	2251	±	68	ppm
Au	0,4	±	0,008	ppm
Cu	240 ¹⁾	±	5	ppm
As	44,5	±	0,8	ppm
Sb	47,6	±	1,1	ppm
Ag	122,0	±	2,2	ppm

2. 4. Aktivierungs- und Messbedingungen

2. 4. 1. Aktivierungen

Die Aktivierungen wurden im EIR-Reaktor Saphir (bei einem Fluss von etwa $1 \cdot 10^{13} \text{ ncm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) vorgenommen.

Die gewalzten, mehr oder weniger kreisförmigen Bleiplättchen, zuerst einzeln in Alufolie gepackt und nachher zu Paketen von 8 - 10 Proben und 2 - 4 Standards vereinigt, gelangten in Aluminiumbüchsen zur Bestrahlung. Da sich die Länge einer Aktivierung hauptsächlich nach der Halbwertszeit des gesuchten Radionuklides richtet, wurden einige repräsentative Proben hinsichtlich aller in ihnen induzierten Aktivitäten untersucht. Es wurden dabei festgestellt:

kürzer lebige Aktivitäten ($\tau_{1/2} < 10 \text{ Std.}$): ^{123}mSn , ^{125}mSn , ^{108}Ag , ^{110}Ag ,
 ^{66}Cu , ^{204}mPb .

länger lebige Aktivitäten ($\tau_{1/2} > 10 \text{ Std.}$): ^{117}mSn , ^{203}Pb , ^{113}mSn , ^{198}Au , ^{64}Cu ,
 ^{76}As , ^{122}Sb , ^{124}Sb , ^{110}mAg .

1) Eine Atomabsorptionsanalyse ergab den Wert $286 \pm 14 \text{ ppm}$.

Da der zusätzliche Informationsgehalt der kürzer lebigen Aktivitäten als gering erachtet wurde, führten wir im allgemeinen nur längere Bestrahlungen durch. Die Bestrahlungsdauer betrug jeweils etwa 5 Stunden resp. $1,8 \cdot 10^4$ sec, was einem integrierten Neutronenfluss von $1,8 \cdot 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$ entspricht.

2. 4. 2. γ -Spektrometrie

Messapparatur:

Detektor:	40 cc Ge(Li)-Diode von Nuclear Enterprises
Vorverstärker:	Nuclear Enterprises NE 5287 A
Pulser:	Research Pulser Ortec Modell 448
Verstärker:	Selectable Active Filter Amplifier Ortec Modell 440 A
Baseline Restorer:	Ortec Modell 430
Mehrkanalanalysator mit 100 MHz ADC:	Didac 4000 von Intertechnique
Digitale Ausgabe:	- Parallel: Schnelldrucker Imprimante 212 (20 Zeilen/sec) - Serie: Perforator Tally 420 (50 Zeichen/sec)
Analogausgabe:	Recorder Omnigraphic tm Modell 6550
Technische Daten:	Die Halbwertsbreiten für die üblichen Normpeaks ^{137}Cs (662 keV) und ^{60}Co (1332 keV) betragen 3,1 bzw. 3,6 keV. Die dazugehörigen Ansprechwahrscheinlichkeiten sind $5,5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2,6 \cdot 10^{-3}$.

Abklingzeiten:

Die Zeitdauer zwischen Bestrahlungsende und Messbeginn (sog. Abklingzeit) wird hauptsächlich durch die Forderung bestimmt, dass das γ -Spektrum die gesuchten Aktivitäten in einem ausgewogenen Verhältnis enthält. In dieser Hinsicht war bei den Bleiprobe n folgendes zu beachten:

- Die Matrixaktivität ^{204m}Pb ($\tau_{1/2} = 67$ m) soll abgeklungen sein, da sie keine interessante Information bietet.
- Die überwiegende Hauptaktivität nach 10 Stunden Abklingzeit ist ^{64}Cu ($\tau_{1/2} = 12,8$ Stunden). Eine längere Abklingzeit bringt ein günstigeres Verhältnis der übrigen Aktivität zum ^{64}Cu .
- Beim nur teilweise aufgelösten Doppelpeak von ^{76}As (26,4 Stunden)/ ^{122}Sb (2,68 d) bei 559 keV/564 keV überwiegt im allgemeinen ^{122}Sb . Da aus Gründen der Spektrenauflösung ähnliche Intensität der beiden Einzelpeaks gefordert werden muss, sollte die Abklingzeit möglichst kurz gehalten werden.

Als Kompromiss wurde eine Abklingzeit zwischen 60 und 70 Stunden gewählt.

Fig. 2 zeigt ein unter den erwähnten Bedingungen aufgenommenes γ -Spektrum. (Die zur Auswertung gewählten γ -Linien sind angeschrieben).

Messdauer:

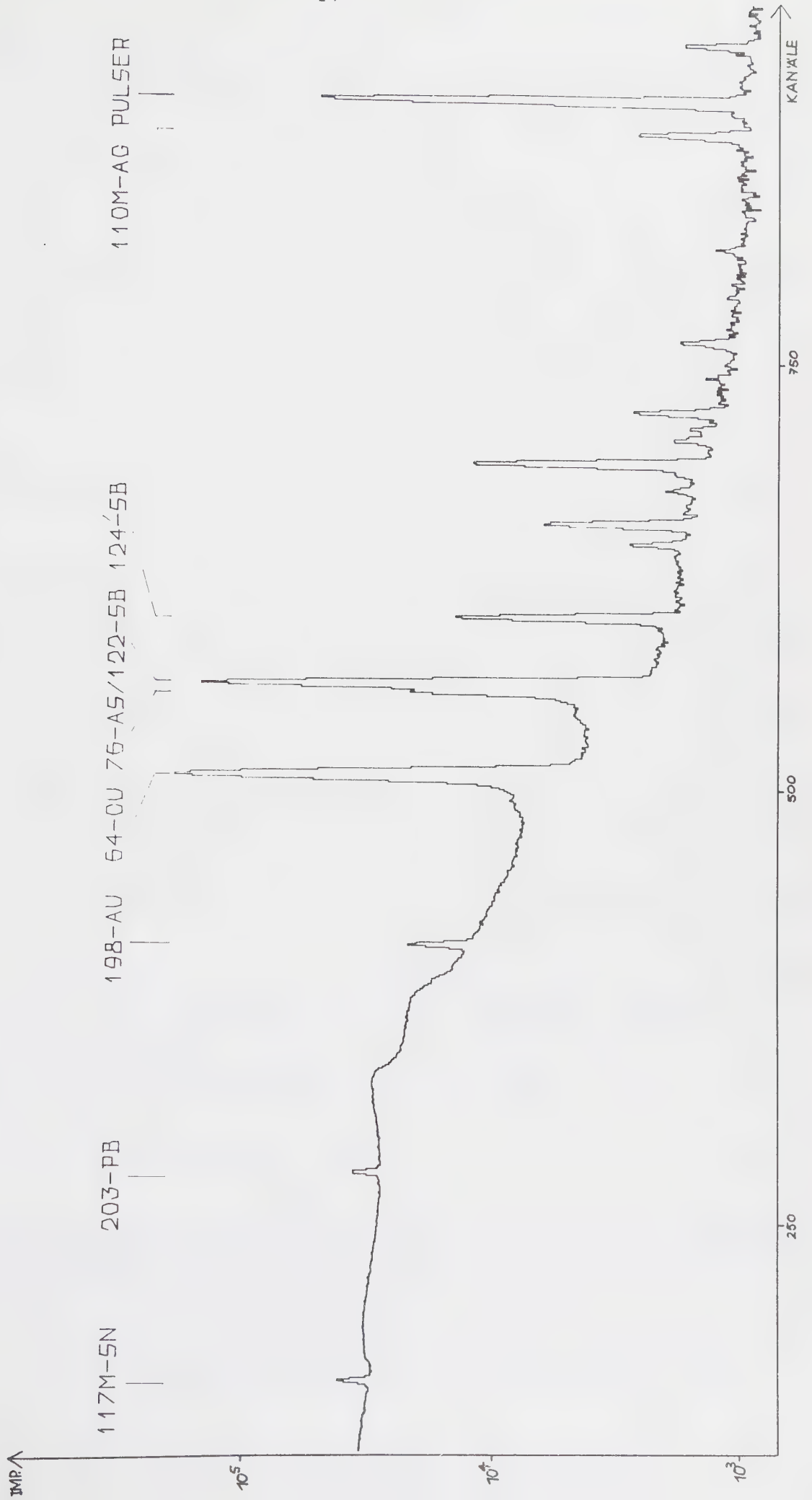
Im allgemeinen wurde angestrebt, dass der kleinste auszuwertende Photopeak mindestens 5000 Impulse enthält; dies bedingte eine Messdauer von 20 bis 40 min und erlaubte die Messung von etwa 12 Proben je Arbeitstag.

Empfindlichkeit:

Die Empfindlichkeiten gelten unter folgenden Bedingungen:

Bestrahlungsdosis:	$1,8 \cdot 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$
Abklingzeit:	60 - 70 Stunden
Messdauer:	30 min
Probeneinwaage:	250 mg

FIG. 2 * GAMMA-SPEKTRUM DER PROBE A-792



Die in Tabelle 3 zusammengestellten Konzentrationen entsprechen den minimal geforderten 5000 Impulsen.

Tabelle 3: Grenzkonzentrationen der gemessenen Nuklide (in ppm) unter den angegebenen Bedingungen

^{117m}Sn	^{203}Pb	^{198}Au	^{64}Cu	^{76}As	^{122}Sb	^{110m}Ag
$3 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$	0,013	0,1	0,13	0,12	$1,1 \cdot 10^2$

2.5. Auswertung der Gammaskpektren mit dem Computerprogramm JEANNE

2.5.1. Einführung: Forderungen an das Computerprogramm

Obwohl bei unseren Untersuchungen die Auswertungsschritte meistens sehr ähnlich waren, galt es doch, ein Programm zu schreiben, das möglichst flexibel ist, um seine Einsatzmöglichkeiten auch für andersartige Probleme zu gewährleisten, d. h. Start und Abbruch der Berechnungen sollen bei jedem gewünschten Programmschritt erfolgen können. Weiter sollte die Datenausgabe einerseits jede interessante Information der einzelnen Rechenschritte und andererseits eine abschliessende Zusammenfassung der wichtigsten Resultate enthalten. Von diesen Ueberlegungen und dem Problem her werden folgende Rechenschritte gefordert:

- 1) Orten aller vorhandenen γ -Linien.
- 2) Suchen und Erkennen der verlangten Photopeaks.
- 3) Berechnung von Halbwertsbreiten, Peaklagen und -flächen (u. a.) der gewünschten (und gefundenen) γ -Linien (auch bei Anwesenheit eines Zweitpeaks).
- 4) Durchführung von statistischen Tests, welche helfen, eine Aussage über die Genauigkeit der Berechnungen zu machen.
- 5) Ermittlung der Aktivitäten aus den Peakflächen unter Berücksichtigung von Messdauer, Totzeit, zufälligen Koinzidenzverlusten und Abklingzeiten.
- 6) Berechnung der Elementargehalte in den Proben bei Kenntnis:
 - a) der Konzentrationen der Elemente im Standard

b) des Gewichts des Standards und

c) des Gewichts der Proben.

2.5.2. Beschreibung des Hauptprogramms JEANNE¹⁾ und der Unterprogramme

2.5.2.1. Ortung der γ -Linien eines Spektrums

Unterprogramme: LOLES Einlesen des γ -Spektrums
PIKLUK Suchen des Peaks

Die Ortung der γ -Linien erfolgt nach folgendem Prinzip [31] :

Zu den Zählraten N_x , N_{x+1} , N_{x+2} von drei aufeinanderfolgenden Kanälen x , $x+1$, $x+2$ des Spektrums wird die einfache statistische Streuung zur Bestimmung der oberen (upper) bzw. unteren (lower) statistischen Grenze u (bzw. l) verwendet:

$$u_x = N_x + \alpha \sqrt{N_x} ; l_x = N_x - \alpha \sqrt{N_x} \quad (1)$$

Wenn zwei aufeinanderfolgende Differenzen $l_{x+1} - u_x$ und $l_{x+2} - u_{x+1}$ positiv sind, entscheidet das Programm, dass es sich um die linke Flanke einer Linie handelt. In diesem Fall werden sukzessiv die Differenzen $N_{x+2} - N_{x+3} \dots N_{x+i} - N_{x+i+1}$ geprüft. Sobald die Differenz mit $i = n$ positiv wird, kann die grobe Position der betreffenden Linie mit $x_{\text{PIKLUK}} = x + n$ angegeben werden. Am Schluss des Outputs werden alle derart ermittelten Positionswerte herausgedruckt. Mit Hilfe des Parameters α kann die Empfindlichkeit des Programms auf kleine Peaks etwas gesteuert werden; der Wert sollte aber nicht kleiner als 0,8 sein, da sonst zufällige Schwankungen als Peaks definiert werden können.

¹⁾ Geschrieben in Fortran IV, teilweise in Extended Fortran für den CDC-6500/6400-Computer der ETH Zürich (anrufbar via CDC-1700-Satelliten des EIR).

2. 5. 2. 2. Suchen und Erkennen der gewünschten Photopeaks

Unterprogramm: PIKKO

Die in der Inputinformation spezifizierten γ -Linien werden mit den von PIKLUK georteten Linien verglichen. Eine verlangte γ -Linie gilt als identisch mit einer georteten, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$x_I - 2 < x_{\text{PIKLUK}} < x_I + 2$$

wobei x_{PIKLUK} = Position der georteten γ -Linien in Kanalnummern

x_I = Position der verlangten γ -Linie in Kanalnummern

Die tolerierte Diskrepanz von ± 2 Kanalnummern soll den Einfluss von kleinen Verstärkungsveränderungen berücksichtigen.

2. 5. 2. 3. Berechnung der Peakflächen

Unterprogramme:	VBO1AD ¹⁾	Organisation des nichtlinearen Least-Squares Fitting für Einzelpeak
	BERPRU	Wie VBO1AD für Doppelpeaks
	DERIV1 ¹⁾ } DERIV2 ¹⁾ }	Ableitungen für VBO1AD
	DERIV4	Ableitungen für MARFIT
	MAO4AD ¹⁾	Matrizenorganisation für VBO1AD
	MARFIT	Least-Squares Fitting nach der kombinierten Gradienten-Newton-Methode (siehe [36], von BERPRU verlangt)
	MATINV	Matrizenorganisation für MARFIT
	ROBIN	Berechnet Funktion für MARFIT
	AREA ¹⁾	Organisation der Flächenberechnung

ARGSS ¹⁾	Berechnung der Gaussflächen
AREATN ¹⁾	Berechnung der arctg-Fläche
ERR ¹⁾	Fehlerberechnung eines Produktes

An Verfahren zur Ermittlung der Intensität einer γ -Linie stehen die folgenden drei Methoden zur Verfügung:

- 1) die Messung der maximalen Peak-Amplitude,
- 2) die Summierung aller Kanäle im Bereich einer Linie.

Diese Methode (oder Variationen von ihr) stellt das allgemein übliche Verfahren dar; es liefert unter günstigen Verhältnissen Intensitätswerte, deren Streuung ungefähr der erwarteten statistischen Streuung entspricht [32]. Ein Vorteil der Methode 2 besteht in ihrer Einfachheit; dagegen liefert sie schlechtere Resultate bei einem stark gekrümmten Untergrund (etwa im Bereich einer Comptonkante) sowie bei einer ungenügenden Separierung (< 10 keV) zweier benachbarter Linien. Ebenso ist mit ihr keine Information über die Halbwertsbreite der betrachteten Linie zu erhalten.

- 3) Berechnung der Fläche durch Annäherung einer Funktion an das Spektrum:

Die oben erwähnten Schwierigkeiten lassen sich umgehen durch die Annäherung einer Funktion an das experimentelle Spektrum im Bereich der zu analysierenden Photopeaks. Dabei wird meistens für den Untergrund ein Polynom 1. bis 3. Grades gewählt und für den Photopeak

- entweder eine reine Gaussfunktion [33]
- oder eine modifizierte Gaussfunktion [34]
- oder eine Summe von Gaussfunktionen [30]
- oder eine experimentell vorbestimmte Funktion [35]

¹⁾ Diese Unterprogramme und die dazugehörigen Teile des Hauptprogrammes sind mehr oder weniger verändert einem Programm von Robinson [30] entnommen.

Die gesuchte Photopeakfläche wird durch Integration der Photopeakfunktion erhalten; es können auch Fälle gelöst werden, bei denen im betrachteten Spektrumsbereich mehrere sich überlappende Photopeaks vorhanden sind. Neben der Peakfläche erhält man Angaben über die genaue Peakposition und über die Peakbreite.

Ein Nachteil dieser Methode ist in ihrem grossen Rechenaufwand und in der z. T. grossen Anzahl freier Parameter zu sehen

Für das Programm JEANNE wurde untenstehende, aus dem Programm von Robinson [30] stammende Funktion gewählt:

$$\begin{aligned}
 F(x) = & A e^{-\frac{(x-m)^2}{2 \sigma^2}} & (3.1) \\
 & + D e^{-\frac{(x-m+p \sigma)^2}{2 \sigma^2}} & (3.2) \\
 & + B \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{m-b \sigma - x}{a \sigma} \right) \right] & (3.3) \\
 & + C_1 + C_2 x + C_3 x^2 + C_4 x^3 & (3.4)
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Photopeak} \\ \\ \text{Untergrund} \end{array}$$

Dabei haben die Symbole folgende Bedeutung:

- A = Amplitude der 1. Gaussfunktion (= Hauptgauss)
- x = Kanal-Nr.
- m = Position des Zentrums des 1. Gauss' in Kanal-Nr. ; Peakposition
- σ = Formparameter
- D = Amplitude der 2. Gaussfunktion (= kleiner Gauss)
- $p \sigma$ = Differenz in der Position der beiden Gaussfunktionen in Kanälen
- B = Plateau der Arcustangensfunktion ($\arctg \triangleq \tan^{-1}$)
- a = Weite des arctg
- b = Differenz in der Position des Hauptgauss' und der arctg-Funktion
- C_1, C_2, C_3, C_4 = Koeffizienten des Untergrundpolynoms

Die verwendete Funktion setzt sich für einen interferenzfreien Photopeak aus zwei gegeneinander verschobenen Gausskurven (3. 1 und 3. 2) und einer $\tan^{-1}$ -Funktion (3. 3) bis zur definierten Grenze¹⁾ zusammen; für den Untergrund werden die $\tan^{-1}$ -Funktion (3. 3 links der definierten Grenze¹⁾) und ein kubisches Polynom (3. 4) genommen. Fig. 3 zeigt die gefittete Gesamtfunktion für einen Einzelpeak, während Fig. 4 die Teilfunktion graphisch darstellt. Wenn die Maxima zweier γ -Linien nicht mehr als zehn Kanäle entfernt liegen, so müssen beide zusammen in den Fit einbezogen werden. Um die Anzahl der Parameter nicht zu gross werden zu lassen, wird in diesem Fall die Funktion vereinfacht; jeder Photopeak wird beschrieben durch die Summe von (3. 1) + (3. 3), wobei $\sigma_1 = \sigma_2$, der Untergrund wird durch ein Polynom 2. Grades (+ der entsprechende Anteil von (3. 3) wie beim Einzelpeak) angenähert.

Robinson hat gezeigt, dass die besten Werte für $a = 0,001$ und $b = 1$ sind. Sie wurden deshalb übernommen, wobei zu bemerken ist, dass der $\arctg$ mit diesen Werten eine reine Stufenfunktion bildet. Trotzdem bleiben noch 10 Parameter, die für jeden Peak bestimmt werden müssten. Dies würde aber in der Matrizenrechnung oft zu Nulldeterminanten führen. Aus diesem Grunde wurde versucht, Beziehungen zwischen den Parametern zu finden, welche lediglich von der Energie und nicht von der Intensität abhängig sind und fest eingegeben werden können. Es sind dies die Verhältnisse B/A , D/A und $p\sigma$; ihre Bestimmung wird in Anhang A beschrieben. Damit bleiben noch 7 Parameter, welche durch einen nicht linearen Fit bestimmt werden müssen.

Um die Peakfläche zu berechnen, wird Gleichung (3. 1 + 3. 2 + 3. 3) integriert. Weil der $\arctg$ (3. 3) auf der niederenergetischen Seite immer den Wert B beibehält, muss eine untere Grenze definiert werden (untere Grenze = $m - 5.5 \cdot \sigma$).

1) Definition dieser Grenze siehe letzter Abschnitt dieses Kapitels.

Fig. 3: Photolinie von ^{198}Au (411 keV)

□ experimentelle Werte

— gefittete Werte

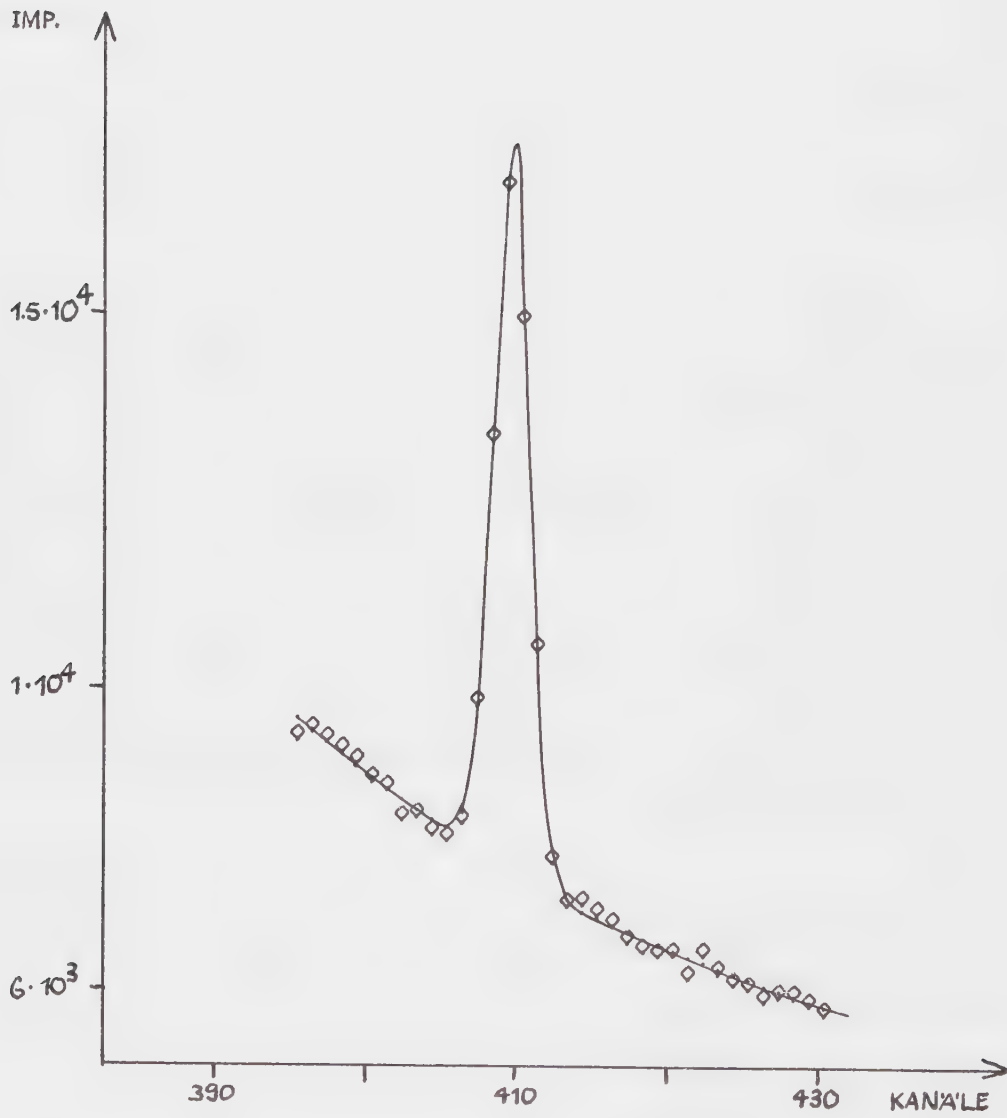
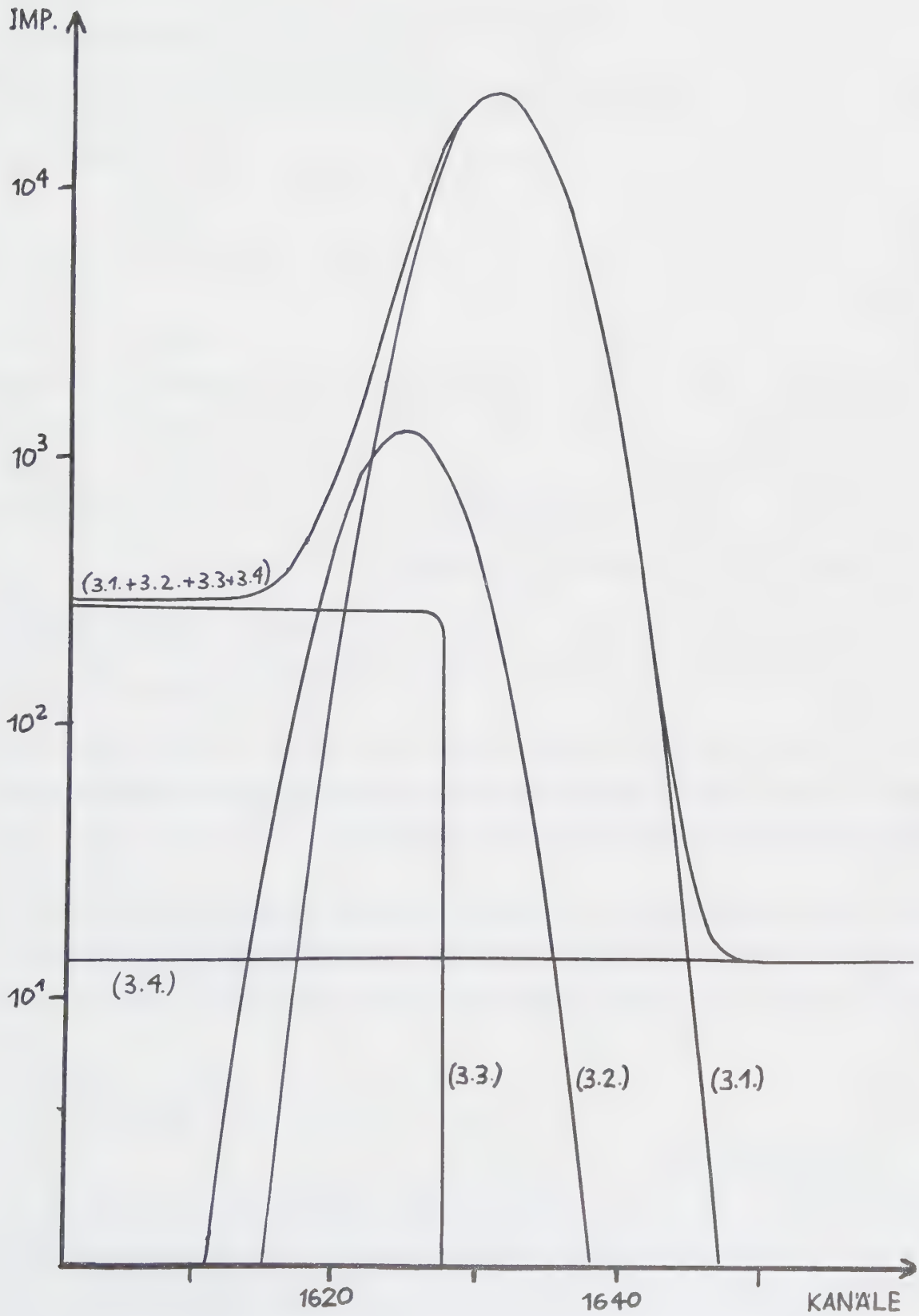


Fig. 4: Komponenten der komplexen Peakform



2.5.2.4. Statistische Tests und Fehlerberechnungen

Hauptprogramm und Unterprogramm: SA01AD¹⁾

Die Funktionen (3.1 bis 3.4) werden über den ausgewählten Fitbereich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der iterativen Matrizenrechnung angepasst. Die Güte der Anpassung wird durch statistische Tests wie folgt ausgedrückt:

- χ^2/ν = normierte Fehlerquadratsumme geteilt durch die Anzahl Freiheitsgrade

Bei einer nur durch die Zählstatistik bedingten Fehlerquadratsumme wird ein χ^2/ν von um 1 erwartet.

- 'Probability': gibt an, mit welcher Irrtumswahrscheinlichkeit die Nullhypothese nicht erfüllt ist, wobei die Nullhypothese in unserem Falle die Annahme vertritt, dass die gefundene Fehlerquadratsumme rein statistisch bestimmt sei. Das heisst, je grösser die oben definierte Irrtumswahrscheinlichkeit ist, um so eher kann die Nullhypothese akzeptiert werden.

Die ermittelten Grössen sind mit einem Fehler behaftet, der wie üblich aus den betreffenden Diagonalelementen der Matrix, multipliziert mit χ^2/ν , berechnet wird.

Der Fehler der Peakfläche wird nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern aller eingehenden Parameter berechnet.

Die Fehlerberechnung der Konzentrationsangabe erfolgt aus den beiden Flächenfehlern von Probe und Standard und einem Einwaagefehler, welcher auf 0,5 % fixiert wurde. Alle übrigen eingehenden Grössen werden als fehlerfrei betrachtet.

1) von Robinson [30]

2.5.2.5. Ermittlung der Aktivitäten (Hauptprogramm)

An den berechneten Peakflächen sind noch folgende Korrekturen zur Ermittlung der Aktivitäten durchzuführen:

a) Zerfall während der Abklingzeit:

Es werden alle Peakflächen auf die Zeit TEOB = 0 (also Bestrahlungsende) korrigiert:

$$A_o = A_{to} \cdot e^{+\lambda \text{ TEOB}} \quad (4)$$

wobei

A_{to} = Aktivität zur Zeit des Messbeginnes

A_o = Aktivität bei Bestrahlungsende

λ = Zerfallskonstante

TEOB = Zeit Bestrahlungsende bis Messbeginn

Diese Korrektur wird nur ausgeführt, wenn TEOB oder $\tau_{1/2}$ auf den Inputkarten spezifiziert sind.

b) Zerfall während der Messzeit:

Der Analysator registriert die Impulse N während der Messzeit (= live time) TIM. In der Aktivierungsanalyse dient jedoch die Aktivität oder die ihr proportionale Impulsrate $A_{(t)}$ als Vergleichsgrösse. Der Zusammenhang ist gegeben durch:

$$N = \int_0^{t = \text{TIM}} A_{(t)} dt \quad (5)$$

wobei

$$A_{(t)} = A_{to} e^{-\lambda t} \quad \text{ist.} \quad (6)$$

Da die live time TIM nicht der wahren Zeit (= true time) TTIM entspricht, weil die Messapparatur während einer gewissen Totzeit blockiert ist, muss noch eine sogenannte Totzeitkorrektur angefügt werden. Damit erhält man aus (5) angenähert (exakte Ableitung siehe Arbeit von Junod [38]):

$$N = A_{to} \cdot \frac{TIM}{TTIM} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda \cdot TTIM}}{\lambda} \quad (7)$$

Setzt man (7) in (4) ein, erhält man für die gesamten Zeitkorrekturen:

$$A_o = N \cdot \frac{TTIM}{TIM} \cdot \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda \cdot TTIM}} \cdot e^{+\lambda \cdot TEOB} \quad (8)$$

c) Korrektur für zufällige Koinzidenzen (Unterprogramm PULSER):

Eine bestimmte Anzahl Impulse gehen den Photopeaks verloren, weil zwei zufällig koinzidente Impulse bei einer höheren Energie gespeichert werden. Diese Energie ist bestimmt durch die teilweise Summation der Energien der betreffenden Ereignisse.

Der Verlust ist einerseits abhängig von der apparativen Impulsanstiegs- und Impulsabfallzeit und andererseits von der Impulsrate. Mathematische Formeln für eine Korrektur sind abgeleitet und in der Literatur [51] bekannt geworden.

Wir haben es vorgezogen, die Korrektur auf empirische Weise durchzuführen. Mit einem Präzisions-Pulser geben wir Impulse einer bestimmten Energie und Frequenz auf die betreffenden Spektren. Dieser "Pulser-Peak" ist dem oben beschriebenen Phänomen ebenso wie die γ -Linie unterworfen. Da die eingegebene Pulser-Frequenz bekannt ist, lässt sich durch Vergleich mit dem gemessenen Pulser-Peak die nötige Korrektur berechnen.

Das Programm JEANNE verwendet nicht die eingegebene Frequenz als Bezugspunkt, sondern es nimmt den Pulser-Peak des Standard-Spektrums, d. h. es werden alle Spektren auf die Koinzidenzverluste des Standardspektrums normiert. Die Grösse der angebrachten Korrektur beträgt bis zu 7 % der Intensität eines Photopeaks.

2. 5. 2. 6. Vergleich mit Standards und Berechnung der Konzentrationen

(Hauptprogramm)

Das Programm ist so organisiert, dass das erste eingelesene Spektrum als Standardspektrum betrachtet wird. Deshalb werden beim ersten Spektrum die Empfindlichkeiten (cpm/ μ g) berechnet, sofern auf den Inputkarten die Konzentrationen der Elemente und das Gewicht der Probe angegeben sind. Handelt es sich um das zweite oder ein weiteres Spektrum, so werden mit Hilfe der im ersten Spektrum gefundenen Empfindlichkeiten die Konzentrationen der gesuchten Elemente berechnet

2. 5. 3. Beschreibung der ausgedruckten Information

Unterprogramme PRINTPE, PLOTPAT, SUMMARY, PRUDENC und PEAKDET

Nach der Berechnung einer Peakfläche eines Spektrums erscheint ein Output mit folgenden Angaben: (siehe Fig. 5)

- Kopfbalken: gibt an, zu welchem Spektrum der Peak gehört, wann das Spektrum aufgenommen wurde, wie das Nuklid heisst, welche Energie ihm zugeordnet ist und alle interessierenden Zeiten.
- Initial Parameters: erste Näherungswerte der iterierten Grössen A (height), m (position), σ (width) und C_1 (background).
- Fixed Constants: Werte der festen Beziehungen für die betreffende Energie mit den verwendeten Funktionen.
- Limits: Fitgrenzen des betreffenden Peaks.
- Computed Parameters: die besten Werte nach Iteration der Initial Parameters.
- Chi-Squared: Summe der Fehlerquadrate nach ihrer Normierung mit den experimentellen Werten¹⁾; in Klammern wird die Anzahl der durchgeführten Iterationen angegeben.

$$1) \chi^2 = \sum_i \frac{(y_{i, \text{berechnet}} - y_{i, \text{exp.}})^2}{y_{i, \text{exp.}}}$$

- Degrees of Freedom: Anzahl Kanäle des Fitbereiches, vermindert um die Zahl der iterierten Parameter.
- Chi-Squar. /Deg. of Free.: χ^2/ν .
- Probability: gibt an, mit welcher Irrtumswahrscheinlichkeit die Nullhypothese nicht erfüllt ist.
- Area: Fläche mit Fehlerangabe.

Handelt es sich um einen Peak mit Nebenpeak, so folgen entsprechende Angaben für den Nebenpeak (siehe Fig. 6).

Es folgen alle Werte der gefitteten Gesamtfunktion mit den Teilfunktionen für jede Kanalnummer, zuerst in digitaler und anschliessend in analoger Darstellung (siehe Fig. 7 und 8). Sind die Flächen aller Peaks eines Spektrums berechnet, werden die zusammengefassten Resultate der weiteren Rechenschritte in folgender Reihenfolge ausgedruckt: (siehe Fig. 9 und 10)

- Kopfbalken: Spektrenbezeichnung, laufende Nummer, Datum der Spektrenaufnahme und verschiedene Zeiten.
- Anzahl der spezifizierten Peaks mit Namen, d. h. alle Peaks, deren Photopeakfläche gewünscht wurde. Unmittelbar darunter steht, welche dieser Peaks tatsächlich gefunden wurden und wie gross die berechnete Fläche ist. Die Fläche ist natürlich identisch mit der Fläche, welche nach der Berechnung jedes Peaks ausgedruckt wird.
- Corrected areas ... and true time: Grösse der Photopeakflächen nach Anbringen aller erwähnten Zeitkorrekturen.
- Handelt es sich um ein Standard-Spektrum, folgen die berechneten Empfindlichkeiten in cpm/ μ g (siehe Fig. 9) Beim 2. und folgenden Spektrum erscheinen jetzt die berechneten Konzentrationen der betreffenden Nuklide (siehe Fig. 10)¹⁾.
- Alle mit Hilfe der Subroutine PIKLUK gefundenen Peakmaxima (mit ihrer Höhe) werden in laufender Numerierung ausgedruckt.

¹⁾ ist $\chi^2/\nu > 10$, oder die Fläche < 5000 counts, wird noch eine entsprechende Warnung angefügt.

- Die Nummer der oben berechneten Peaks und die Nummern der beachteten Nebenpeaks folgen zum Schluss.

Nach dem letzten Spektrum folgen Zusammenfassungen, welche sich zur Aufbewahrung in einer Dokumentation eignen. Die erste Zusammenfassung (zweimal herausgedruckt) enthält folgende Angaben:

- Auf der x-Achse werden alle berechneten Proben angeführt.
- Auf der y-Achse finden sich die spezifizierten Peaks, wobei für jeden Peak γ -Intensität mit Standardabweichung, Position, Fit $(\chi^2/\nu)^{1/2}$ und berechnete Konzentration mit Standardabweichung (oder beim Standardspektrum die Empfindlichkeit) aufgeführt werden.
- Die entsprechenden Werte liegen im Kreuzungspunkt von Peakspezifikation und Probenbezeichnung (siehe Fig 11. 1).

Die zweite Zusammenfassung (auch zweimal herausgedruckt) ist kürzer und bringt lediglich die berechneten Konzentrationen:

- Die berechneten Konzentrationen mit den Standardabweichungen der einzelnen Elemente für die betreffenden Proben finden sich im Kreuzungspunkt der x- und y-Achse (siehe Fig 11. 2).

Fig. 5: Peakdaten

```

A-732 -N      PUN: 177      DATE : 15/ 3/71      TIME AFTER EOB =3344.00 MIN.
*****
PEAK ENERGY      .412 MEV ( AU-193 )

INITIAL PARAMETERS      HEIGHT 8940.00 COUNTS      ( = N( 409) - BKGD )
      POSITION 409.00 CHANNELS
      WIDTH 1.25 CHANNELS      ( = 1.119 + .318*E )
      BACKGROUND 8841.00 COUNTS/CHANNEL

FIXED CONSTANTS
      VALLEY/PEAK RATIO      1.4516 PERCENT      ( = 1.376 + .184*E )
      PEAK1/PEAK2 RATIO      9.3564 PERCENT      ( = 8.885 + 1.306*E + -.395*E*E )
      POSN OF PEAK2 WRT PEAK1      1.0394 CHANNELS      ( = .590 + 1.092*E + -0.000*E*E*E )
      POSN OF ARCTAN FUNCTION      1.2498 CHANNELS      ( = 1.000 * WIDTH )
      WIDTH OF ARCTAN FUNCTION      .0012 CHANNELS      ( = .0010 * WIDTH )

LIMITS      CHANNEL 395      TO CHANNEL 430

COMPUTED PARAMETERS
      HEIGHT 8733.6315 +- 126.8117 COUNTS
      POSITION 409.2823 +- .0171 CHANNELS
      WIDTH 1.1971 +- .0157 CHANNELS

      BACKGROUND CONSTANT TERM      2184624.49801297 +- 1665120.72122663
      COEFF OF X      -15010.77376531 +- 12090.69026509
      COEFF OF X SQUARED      34.64387686 +- 29.25396892
      COEFF OF X CUBED      -.02677541 +- .02358573

CHI-SQUARE      = 4.33412966E+01 (AFTER 4 IT)
DEGREES OF FREEDOM      = 29
CHI-SQR./DEG. OF FREE.= 1.51176885E+00
PROBABILITY      = .038

      AREA =      29342.57 +- 512.16      (METHOD 1: ANALYTIC COMPUTATION FROM CALCULATED PARAMETERS)
      AREA =      29357.08      (METHOD 2: COUNTING AFTER SUBTRACTION OF CALCULATED BACKGROUND)

```

Fig. 6: Nebenpeakdaten

A-792 -N RUN 177 DATE : 15/ 3/71 TIME AFTER EOB = 3344.00 MIN.
 ***** LIVE TIME = 40.00 MIN.
 TRUE TIME = 43.91 MIN.
 DEADTIME = 8.90 PER CENT

IMPURITY PEAK IN .559 MEV REGION

APPROX PEAK ENERGY .564 MEV

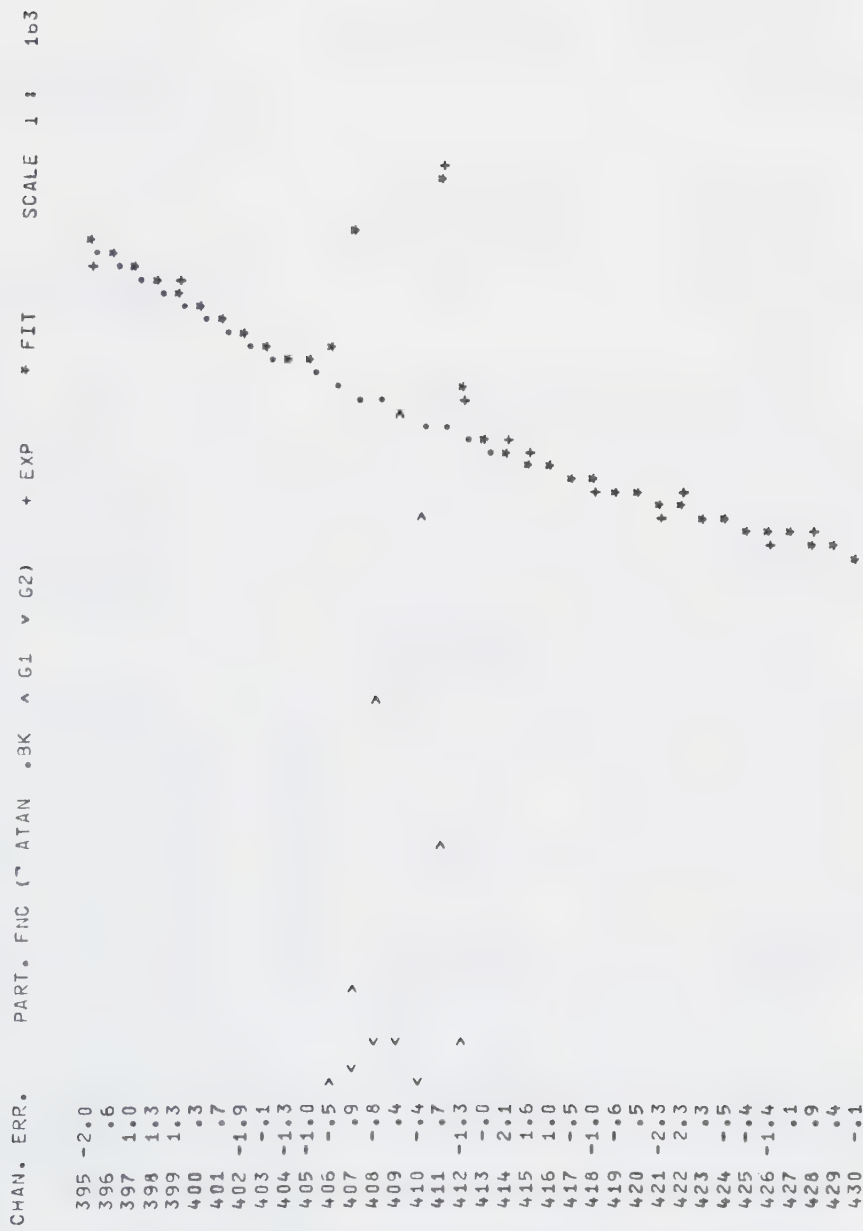
FITTED HEIGH = 205779.1623 +- 1155.7413 COUNTS
 POSITION = 561.0062 +- .0062 CHANNELS
 WIDTH = 1.2772 +- .0048 CHANNELS

APPROX AREA = 658904.34

Fig. 7: Einzelkomponenten der Fitfunktion (digital)

A-792 -N	RUN	177	DATE : 15/ 3/71	TIME AFTER EOB =3344.00 MIN.				
*****				LIVE TIME = 40.00 MIN.				
				TRUE TIME = 43.91 MIN.				
				DEADTIME = 8.90 PER CENT				
CHANNEL	EXPERIMENT	FIT	DEV/SQRTFIT	BACKGROUND	GAUSSIAN1	GAUSSIAN2	ARCTANFN	PHOTOPEAK
395	10434	10641.59	-2.01	10514.82	.00	.00	126.77	126.77
396	10534	10469.47	.63	10342.70	.00	.00	126.77	126.77
397	10404	10303.02	.99	10176.25	.00	.00	126.77	126.77
398	10268	10142.08	1.25	10015.31	.00	.00	126.77	126.77
399	10115	9986.48	1.29	9859.71	.00	.00	126.77	126.77
400	9869	9836.07	.33	9709.30	.00	.00	126.77	126.77
401	9759	9690.69	.69	9563.92	.00	.00	126.77	126.77
402	9361	9550.18	-1.94	9423.41	.00	.00	126.77	126.77
403	9403	9414.43	-.12	9267.60	.01	.06	126.77	126.83
404	9163	9285.15	-1.27	9156.34	.52	1.53	126.76	128.81
405	9093	9191.59	-1.03	9029.46	14.54	20.84	126.76	162.14
406	9329	9378.42	-.51	8906.80	203.59	141.28	126.75	471.62
407	10903	10810.41	.89	8788.21	1418.79	476.69	126.73	2022.21
408	14421	14520.07	-.82	8673.51	4920.83	800.50	125.23	5846.56
409	17781	17725.74	.42	8562.56	8494.09	669.03	.05	9163.18
410	15984	16030.68	-.37	8455.20	7297.17	278.29	.03	7575.48
411	11509	11528.85	.75	8351.25	3119.97	57.61	.02	3177.60
412	8799	8920.41	-1.29	8250.56	663.91	5.94	.01	669.85
413	8221	8223.59	-.03	8152.97	70.31	.30	.01	70.62
414	8255	8062.04	2.15	8058.32	3.71	.01	.01	3.72
415	8108	7966.55	1.58	7966.44	.10	.00	.01	.10
416	7963	7877.19	.97	7877.18	.00	.00	.01	.01
417	7744	7790.39	-.53	7790.38	.00	.00	.01	.01
418	7619	7705.88	-.99	7705.88	.00	.00	.01	.01
419	7568	7623.51	-.64	7623.51	.00	.00	.00	.00
420	7585	7543.12	.48	7543.11	.00	.00	.00	.00
421	7270	7464.53	-2.25	7464.53	.00	.00	.00	.00
422	7586	7387.61	2.31	7387.60	.00	.00	.00	.00
423	7340	7312.17	.33	7312.17	.00	.00	.00	.00
424	7192	7238.06	-.54	7238.06	.00	.00	.00	.00
425	7135	7165.13	-.36	7165.13	.00	.00	.00	.00
426	6972	7093.21	-1.44	7093.20	.00	.00	.00	.00
427	7033	7022.13	.13	7022.13	.00	.00	.00	.00
428	7025	6951.75	.88	6951.75	.00	.00	.00	.00
429	6913	6881.89	.37	6881.89	.00	.00	.00	.00
430	6804	6812.41	-.10	6812.40	.00	.00	.00	.00

Fig. 8: Einzelkomponenten des Fitfunktion (analog)



RESPECTED IMPURITY PEAKS	NR.	b
	5	6

Fig. 10: Zusammenfassung (Probe)

A-792 -N PUN 177 DATE : 15/ 3/71 TIME AFTER EOB =3344.00 MIN.
***** LIVE TIME = 40.00 MIN.
TRUE TIME = 43.91 MIN.
DEADTIME = 8.90 PER CENT

NO OF PEAKS SPECIFICATED ON INPUTCARDS = 9 : PU- -U PB-203 SN-117M AU-198 CU- 64 AS- 76 SB-122 Su-124 AG-110M

PEAK 1 : PU- -0	ENERGY .903	AREA = 152873.00	++	0.00	METHOD 1
PEAK 2 : PB-203	ENERGY .279	AREA = 28852.39	++	738.65	METHOD 1
PEAK 3 : SN-117M	ENERGY .159	AREA = 38257.35	++	906.87	METHOD 1
PEAK 4 : AU-198	ENERGY .412	AREA = 29342.57	++	512.16	METHOD 1
PEAK 5 : CU- 64	ENERGY .511	AREA = 1144090.61	++	11445.38	METHOD 1
PEAK 6 : AS- 76	ENERGY .553	AREA = 49972.23	++	1100.47	METHOD 1
PEAK 7 : SB-122	ENERGY .564	AREA = 675850.58	++	4478.25	METHOD 1
PEAK 8 : S3-124	ENERGY .603	AREA = 32747.66	++	304.07	METHOD 1
PEAK 9 : AG-110M	ENERGY .884	AREA = 3264.02	++	105.82	METHOD 1

CORRECTED AREAS WITH REGARD TO LIVETIME, TE08, TAU AND TRUETIME
(IF TE08 OR TAU = 0, THEY WERE NOT INDICATED ON THE INPUT CARDS)

PEAK 1 :	PU- -0	ENERGY .903	TAU = *000000.00 MIN.	COR. AREA = 3821.83 +- 0.00
PEAK 2 :	PB-203	ENERGY .279	TAU = 3126.00 MIN.	COR. AREA = 1521.45 +- 38.95
PEAK 3 :	SN-117M	ENERGY .159	TAU = 20160.00 MIN.	COR. AREA = 1073.78 +- 25.45
PEAK 4 :	AU-198	ENERGY .412	TAU = 3888.00 MIN.	COR. AREA = 1336.74 +- 23.33
PEAK 5 :	CU- 64	ENERGY .511	TAU = 768.00 MIN.	COR. AREA = 596640.04 +- 5968.73
PEAK 6 :	AS- 76	ENERGY .559	TAU = 1590.00 MIN.	COR. AREA = 5419.12 +- 119.34
PEAK 7 :	SB-122	ENERGY .564	TAU = 4032.00 MIN.	COR. AREA = 30136.49 +- 199.69
PEAK 8 :	S3-124	ENERGY .603	TAU = 86400.00 MIN.	COR. AREA = 84.10 +- 7.81
PEAK 9 :	AG-110M	ENERGY .884	TAU = 364320.00 MIN.	COR. AREA = 82.12 +- 2.66

COMPUTED CONCENTRATIONS OF THE DIFFERENT PEAKS WITH REGARD TO COINCIDENCE LOSSES (RELATIVE TO PULSER-AREA)

HEIGHT OF SAMPLE IS = 210.300 MILLIGRAMMS

PEAK 1 :	PU- -0	ENERGY .903	TAU = *000000.00 MIN.	CONCENTR. = 99.7338 +- 0.0000 PPM
PEAK 2 :	PB-203	ENERGY .279	TAU = 3126.00 MIN.	CONCENTR. = 98.9107 +- 4.4257 PPM
PEAK 3 :	SN-117M	ENERGY .159	TAU = 20160.00 MIN.	CONCENTR. = 1778.4074 +- 60.6324 PPM
PEAK 4 :	AU-198	ENERGY .412	TAU = 3888.00 MIN.	CONCENTR. = .0977 +- .0019 PPM
PEAK 5 :	CU- 64	ENERGY .511	TAU = 768.00 MIN.	CONCENTR. = 305.8998 +- 4.6245 PPM
PEAK 6 :	AS- 76	ENERGY .559	TAU = 1590.00 MIN.	CONCENTR. = 4.2157 +- .1026 PPM
PEAK 7 :	SB-122	ENERGY .564	TAU = 4032.00 MIN.	CONCENTR. = 21.0210 +- .2553 PPM
PEAK 8 :	S3-124	ENERGY .603	TAU = 86400.00 MIN.	CONCENTR. = 21.5435 +- .3720 PPM
PEAK 9 :	AG-110M	ENERGY .884	TAU = 364320.00 MIN.	CONCENTR. = 52.3230 +- 2.8128 PPM

*CHISQR+
*CHISQR+
*CHISQR+
*AREA+

SPECTRUM HAS THE FOLLOWING PEAKMAXIMA (CURRENT NR. : CHANNEL (HEIGHT))

1# 159(39504)	2# 172(28442)*	3# 278(33430)	4# 318(26694)*	5# 409(17781)
6# 490(5098)*	7# 493(5390)*	8# 508(281488)	9# 556(17619)	10# 561(207248)
11# 600(10328)	12# 643(1307)	13# 654(3635)	14# 674(855)	15# 684(762)*
16# 690(8393)	17# 704(772)	18# 720(1257)	19# 761(723)	20# 815(477)*
21# 881(1204)	22# 901(52520)	23# 935(685)		

* INDICATE PEAKS WHICH DON T APPEAR IN THE STANDARDSPECTRUM

CALCULATED PEAKS NR. : 1 3 5 8 9 10 11 21 22

RESPECTED IMPURITY PEAKS NR. : 9 10

Fig. 11.1: Zusammenfassung I für Dokumentation

SUMMARY OF POSITION (POS), INTENSITY WITHOUT CORRECTION (INT), CHISQARE/DGGR-FREED. (FIT) AND CONCENTRATION (CONC) OF CALCULATED PEAKS OF ALL SPECTRA.

STANDARD A-792 -N ADOHR-N ABLECH-N AKLOR-N AKLOR-L APLATT-N AFRAGG-N A-3299-N A-3988-N A-5362-N STANDARD												
POS	277.52	277.59	277.10	277.52	277.55	277.25	277.37	277.10	277.57	277.14	277.59	277.62
INT	17677	28652	34501	24982	23785	44464	48197	47130	46746	5873	36589	13953
P8203	637	739	1024	605	486	1013	701	765	720	198	198	268
.2792	FIT	1.54	1.11	.78	.59	1.39	.79	1.33	.85	.66	1.26	.41
CON	73.333	98.311	94.506	99.168	97.782	97.250	97.141	100.692	104.231	96.858	103.163	100.530
+-	2.666	4.426	4.460	4.360	4.106	4.200	4.005	4.041	4.148	4.828	4.270	4.165
POS	158.89	158.86	158.36	158.74	158.55	158.69	158.41	158.41	0.00	158.94	158.36	158.88
INT	29042	38257	102404	71874	8027	45262	37892	0	0	17667	45994	25458
SN117M	681	307	2010	1421	675	1237	1309	0	0	372	1028	646
.1590	FIT	1.39	1.86	3.12	1.10	1.80	1.28	0.00	0.00	1.33	2.42	1.70
CON	2.873	1778.407	3768.883	3801.408	436.271	1296.316	990.413	0.000	0.000	3679.135	1623.183	2279.578
+-	.069	60.632	118.336	119.678	38.216	47.577	41.943	0.000	0.000	116.816	53.845	80.411
POS	409.32	409.28	408.81	409.19	0.00	409.04	408.87	409.27	0.00	409.38	408.82	409.38
INT	79911	29343	137231	135950	0	12681	30270	53070	0	52739	28491	66257
AU198	502	512	982	725	0	654	890	558	0	385	510	521
.4118	FIT	1.03	1.48	1.22	0.00	1.42	1.45	1.24	0.00	1.29	1.45	1.40
CON	5251.812	.098	.364	.522	0.000	.027	.059	.109	0.000	.831	.077	.454
+-	523.923	.002	.004	.006	0.000	.001	.002	.002	0.000	.010	.002	.006
POS	508.15	508.11	507.61	508.04	507.78	507.92	507.64	508.10	507.68	508.21	507.61	508.21
INT	564881	1144091	1825997	1368905	1001022	1923363	1372833	1005940	2166695	180003	753400	323157
CU 64	5004	11445	15346	13087	8790	17585	10331	9422	20027	1738	6014	2948
.5110	FIT	22.18	61.88	65.49	65.58	84.35	37.12	46.59	101.65	9.11	25.16	13.75
CON	9293.325	305.300	403.314	458.366	351.876	372.437	253.770	204.036	473.482	299.988	221.612	249.245
+-	94.590	4.624	5.691	6.756	5.045	5.424	3.453	3.000	6.925	4.467	3.072	3.627
POS	556.09	556.12	555.60	556.01	0.00	0.00	555.61	0.00	0.00	556.15	0.00	556.15
INT	323486	49972	481579	166192	0	0	741462	0	0	33977	0	233719
AS 76	2455	1100	6127	1930	0	0	7421	0	0	314	0	1776
.5592	FIT	10.10	13.04	43.78	14.19	0.00	42.56	0.00	0.00	1.77	0.00	7.53
CON	6128.892	4.216	32.803	16.564	0.000	0.000	38.698	0.000	0.000	14.960	0.000	45.778
+-	55.695	.103	.538	.258	0.000	0.000	.558	0.000	0.000	.208	0.000	.589
POS	561.04	561.01	560.51	560.93	560.76	560.89	560.53	561.07	560.07	561.12	560.57	561.10
INT	324480	675851	1869987	882269	933674	0	2739449	0	472267	63788	0	268336
SB122	2375	4478	13455	5218	14176	0	15244	0	3382	459	0	1874
.5640	FIT	9.39	13.35	42.49	14.19	737.19	37.66	307.20	13.01	1.68	694.49	6.97
CON	6835.290	21.021	46.360	31.627	34.592	0.000	49.504	0.000	9.395	9.366	0.000	17.139
+-	60.598	.255	.578	.372	.608	.634	.799	0.000	.117	.117	0.000	.212
POS	599.73	599.70	599.18	599.61	599.35	599.49	599.20	599.66	599.26	599.72	599.17	599.77
INT	15202	32746	91090	42991	46180	95950	137780	52004	23372	3349	40113	14000
SB124	133	304	624	281	422	719	836	424	342	75	436	160
.6026	FIT	.98	1.36	1.80	1.91	2.59	2.17	1.73	2.03	.69	2.33	.78
CON	186.145	21.543	47.383	32.099	35.396	38.700	50.646	20.045	9.547	9.771	19.010	17.525
+-	2.545	.372	.762	.512	.608	.634	.799	.334	.115	.261	.360	.324
POS	831.58	831.58	830.39	831.48	831.21	831.35	831.03	831.57	831.18	831.60	831.01	831.62
INT	4526	3264	6321	4798	3084	5342	8034	6528	3225	2422	2043	4275
AG110M	193	106	305	172	112	130	373	129	94	78	104	191
.8840	FIT	2.51	1.03	2.01	1.63	.78	2.85	.94	.77	1.22	1.01	2.86
CON	7.433	52.323	78.334	87.249	57.547	52.439	71.859	61.208	31.237	17.1612	31.800	130.016
+-	.319	2.313	5.139	4.876	3.234	2.587	4.542	2.891	1.621	9.200	1.032	8.060

Fig. 11.2: Zusammenfassung II für Dokumentation

	PJ203 .2732	SN117M .1590	AU19H .4118	CU 64 .5110	AS 76 .5592	SB122 .5640	SB124 .6026	AG110M .8840
A-792 -N RUN 177	98.911 4.426	1778.407 60.632	.098 .002	305.900 4.024	4.216 .103	21.021 .255	21.543 .372	52.323 2.813
ADROHR-N RUN 178	94.506 4.460	3768.883 118.336	.364 .004	403.314 5.691	32.803 .538	46.360 .578	47.383 .762	78.834 5.139
ABLECH-N RUN 179	93.168 4.360	3801.408 119.678	.522 .006	458.366 6.756	16.564 .258	31.627 .372	32.099 .512	87.249 4.876
AKLROR-N RUN 180	97.782 4.108	436.271 38.216	0.000 0.000	351.876 5.045	0.000 0.000	34.592 .632	35.396 .608	57.547 3.234
AKLROR-L RUN 181	97.250 4.200	1296.316 47.577	.027 .001	372.437 5.424	0.000 0.000	0.000 0.000	38.700 .634	52.439 2.587
APLATT-N RUN 182	97.141 4.005	990.413 41.943	.059 .002	253.770 3.453	38.698 .558	49.504 .574	50.646 .799	71.859 4.542
AFRAGG-N RUN 183	100.692 4.041	0.000 0.000	.109 .002	204.036 3.000	0.000 0.000	0.000 0.000	20.045 .334	61.208 2.891
A-3299-N RUN 184	104.231 4.148	0.000 0.000	0.000 0.000	473.482 6.925	0.000 0.000	9.395 .117	9.547 .195	31.237 1.621
A-3988-N RUN 185	96.858 4.828	3679.135 118.816	.831 .010	299.988 4.467	14.960 .208	9.366 .117	9.771 .261	171.812 9.200
A-3862-N RUN 186	103.163 4.270	1623.183 53.845	.077 .002	221.612 3.072	0.000 0.000	0.000 0.000	19.810 .360	31.800 1.852
STANDARD RUN 187	100.530 4.165	2279.578 80.411	.454 .006	249.245 3.627	45.778 .589	17.139 .212	17.525 .324	130.010 8.060

3. LEISTUNGSFAEHIGKEIT DES COMPUTERPROGRAMMS JEANNE

3.1. Modellversuche

a) Versuche mit einem Einzelpeak (^{137}Cs , 662 keV):

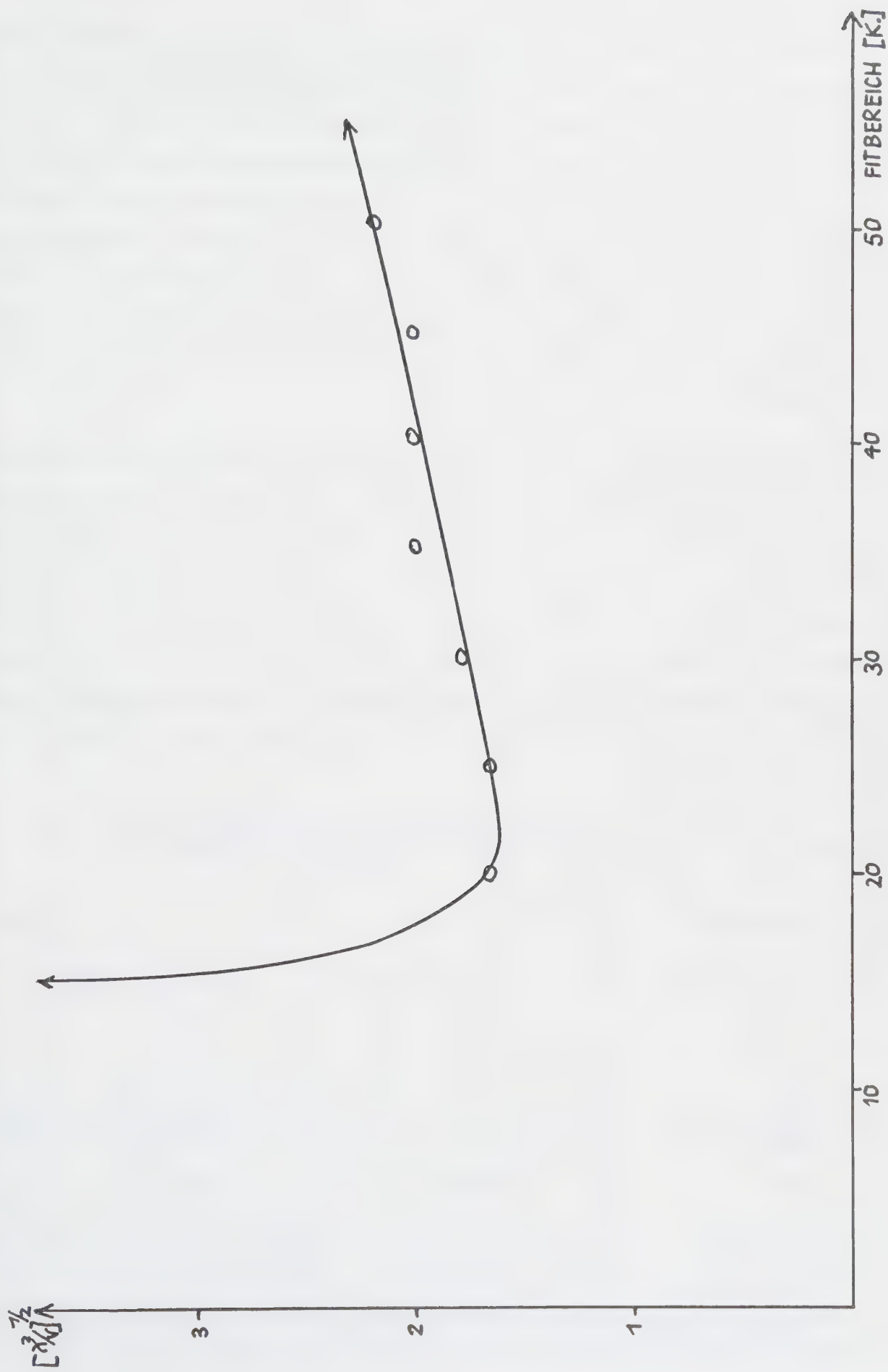
Um den besten Fitbereich herauszufinden, wurde der gleiche Peak mit einer Impulszahl von etwa 60'000 mit verschiedenen Fitgrenzen (symmetrisch zum Peak) gerechnet. Als Mass für die Güte des Fits wird $(\chi^2/\zeta)^{1/2}$ genommen. In Fig. 12 ist $(\chi^2/\zeta)^{1/2}$ in Abhängigkeit vom Fitbereich aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Grenzen nach oben keinen grossen Einfluss auf die Güte des Fits haben, hingegen ist eine kritische untere Grenze vorhanden, welche bei rund 20 Kanälen liegt. Wir haben im allgemeinen einen Bereich von um 30 Kanälen gewählt.

Für die nächste Untersuchung wurde eine ^{137}Cs -Quelle zwölfmal nacheinander mit gleicher Messzeit aufgenommen. Wie in Abschnitt 2.5.2.5. erklärt, berechnet das Programm zu jeder Grösse eine Streuung. Dieser sogenannte Programmfehler wird über alle zwölf Spektren gemittelt und mit der experimentellen Streuung verglichen, welche nach Berechnung des Mittelwertes erhalten wird. Tab. 4 zeigt die Zusammenstellung dieser beiden Streuungen für verschiedene Grössen.

Tabelle 4: Vergleich der gemittelten Programmfehler mit den entsprechenden experimentellen Fehlern

Parameter, deren Fehler verglichen werden		gemittelte Programmvarianz	experimentelle Varianz
Flächeninhalt der γ -Linien [Impulse]	59355	± 667 ($\pm 1,1 \%$)	± 246 ($\pm 0,4 \%$)
Formparameter [Kanäle]	1,2955	$\pm 0,0074$ ($\pm 0,6 \%$)	$\pm 0,0067$ ($\pm 0,5 \%$)
Peakposition x_0 [Kanäle]	660,54	$\pm 0,011$ ($\pm 0,016^\circ/\infty$)	$\pm 0,19$ ($0,3^\circ/\infty$)

FIG 12 * FITQUETE IN FUNKTION DES FITBEREICHES



Bei den Flächeninhalten ist der gemittelte Programmfehler um einen Faktor 3 grösser als der experimentelle, welcher etwa dem statistischen Erwartungswert entspricht. Eine Erklärung ist im (für diesen Fall) relativ schlecht definierten Untergrund zu suchen (kubische Untergrundfunktion für einen praktisch vernachlässigbaren Untergrund). Die Fehler der Formparameter σ sind von gleicher Grössenordnung. Die Peakpositionsfehler darf man nur mit Vorbehalten vergleichen. Während der Programmfehler angibt, wie genau die Position in einem Spektrum bestimmt werden kann, gibt der experimentelle Fehler an, wie stabil die ganze Elektronik während diesen zwölf Messungen war (gesamte Dauer: 15 Stunden).

Weiter wurde geprüft, wie sich die verschiedenen Formparameter verhalten bei Aenderung der Impulszahl im Photopeak (bei gleichbleibender Impulsrate). In Fig. 13 ist $(\chi^2/\nu)^{1/2}$ in Funktion der Impulszahl dargestellt. Ebenso wie andere Autoren (z. B. [30]) stellen wir fest, dass die Fitgüte bis zu etwa 10^4 Impulsen durch die Statistik, bei grösseren Impulszahlen hingegen massgeblich durch das Ungenügen des verwendeten Modells bestimmt wird. Fig. 14 zeigt, dass die gefundene Impulsrate [cpm] unabhängig von der Impulszahl [counts] ist, während aus Tab. 5 das Verhalten des Formparameters σ und der Peakposition ersichtlich ist.

Tabelle 5: Vergleich des Formparameters und der Peakposition

Impulszahl	σ	x_o
349000 counts	1.3009 Kanäle	661.2 Kanäle
107600	1.2935	660.7
43150	1.2745	660.6
14400	1.2835	660.6
4860	1.2724	660.7
1400	1.2574	660.7
Mittelwerte	1.280 ± 0.015	660.7 ± 0.2

Bei σ lässt sich ein kleiner Gang (Abnahme proportional der Impulszahl) feststellen, doch liegen die Werte noch innerhalb der statistischen Grenzen.

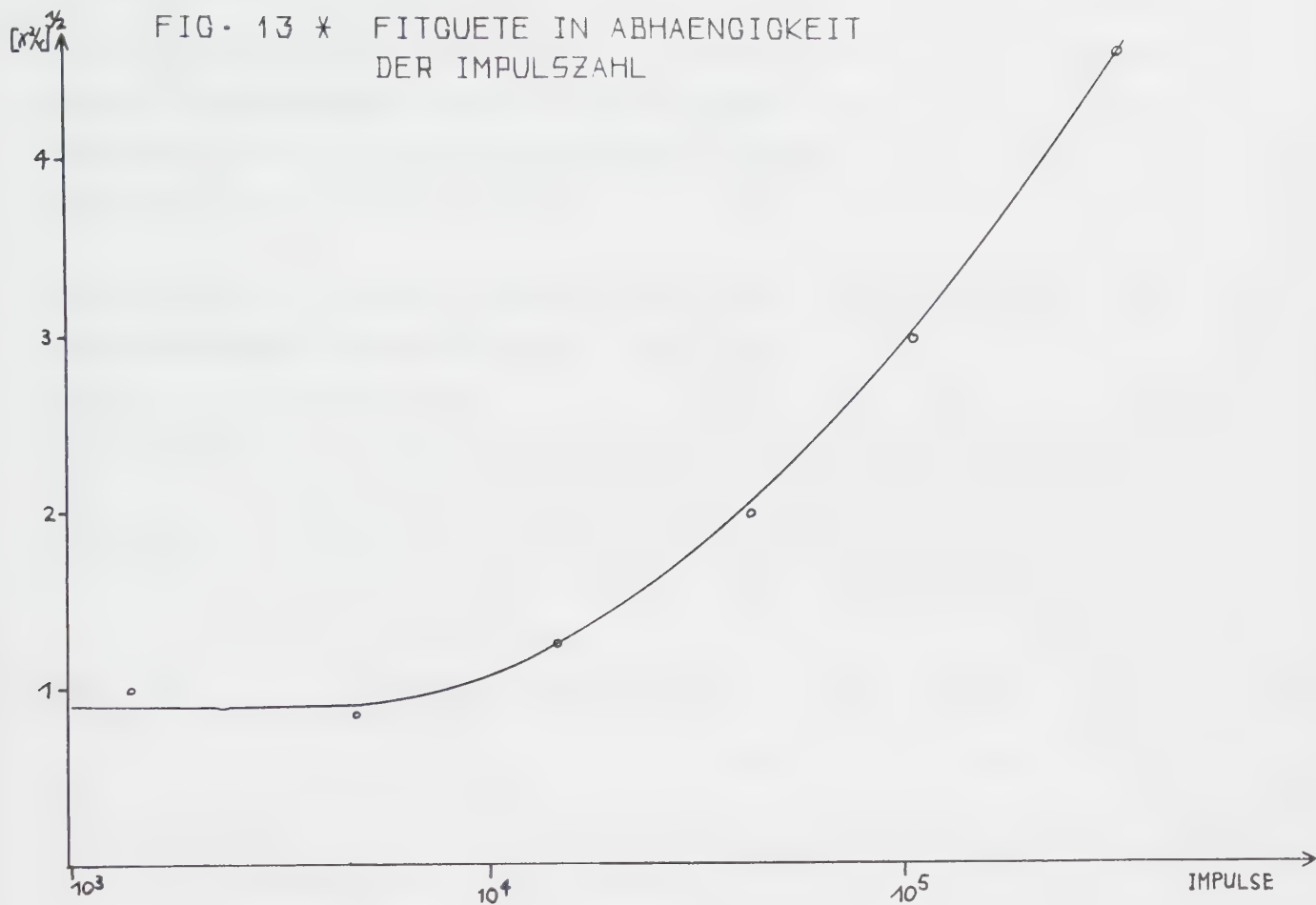
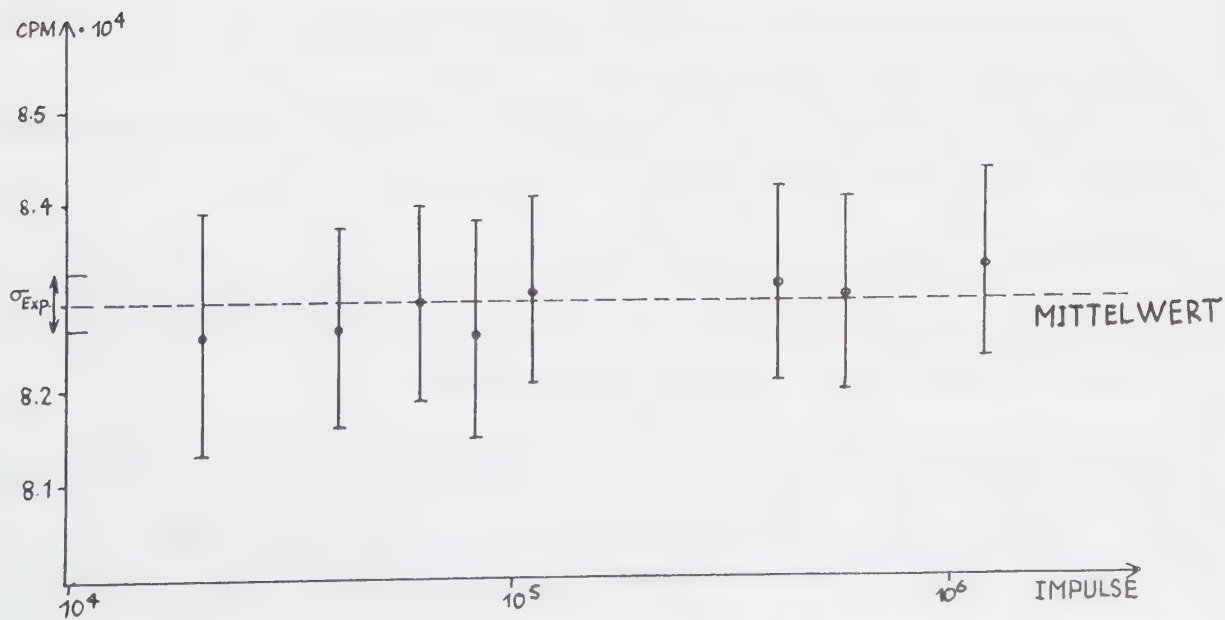


FIG. 14 * IMPULSRATE IN ABHAENGIGKEIT DER IMPULSZAHL



b) Versuche mit einem Doppelpeak (^{76}As , 559, 2 keV, und ^{122}Sb , 564, 0 keV)

Um Spektren zu erhalten, in denen die beiden Peaks in verschiedenen Intensitäts-Verhältnissen vorhanden sind, wurde wie folgt verfahren: Eine ^{76}As - und eine ^{122}Sb -Quelle wurden einzeln aufgenommen und nachher - mit verschiedenen Faktoren multipliziert - addiert.

In Tab. 6 sind die Werte für den Formparameter σ und die Differenzkanäle Δx zwischen beider Peakpositionen bei den verschiedenen Peakverhältnissen dargestellt. Da bei σ wieder ein Gang (mit der Impulszahl des ersten Peaks (^{76}As)) feststellbar ist, ist die experimentelle Streuung um den Mittelwert etwas grösser als die erwartete Programmstreuung. Die Werte für Δx sind sehr konstant, der Fehler liegt in der gleichen Grössenordnung wie der gemittelte Programmfehler (vgl. Tab. 4).

Tabelle 6: σ und Δx für 18 verschiedene Intensitätsverhältnisse $^{76}\text{As}/^{122}\text{Sb}$ zwischen 0.05 und 4.5.

	σ [Kanäle]	Δx [Kanäle]
Durchschnittswert	1.294	4.86
Streuung exp.	± 0.013	± 0.02
Streuung erw. (Programm)	± 0.007	± 0.019
Erwartungswert aus den γ -Energien		4.8 ± 0.1

In Fig. 15 ist $(\chi^2/\nu)^{1/2}$ (Fitgüte) gegen das As/Sb-Intensitätsverhältnis aufgetragen. Die Werte lassen sich wie folgt deuten:

- Die maximale Impulszahl für beide Peaks zusammen ($7 \cdot 10^5$ Impulse) liegt bei As/Sb = 1. Das hier gefundene Maximum für $(\chi^2/\nu)^{1/2}$ entspricht den beim Einzelpeak angetroffenen Verhältnissen.
- Obwohl bei Intensitätsverhältnissen von kleiner als 0.05 und grösser als 5 die einzelnen Peaks durch die betreffende Programmsubroutine noch erkannt werden, bricht der Fit der Funktion (3.) zusammen.

Weiter wurden von den erwarteten und gefundenen Flächen der beiden Peaks die entsprechenden Quotienten gebildet und in Fig. 16 gegen das As/Sb-Verhältnis aufgetragen. Die Kurven zeigen, dass die Abweichung der berechneten Flächen kleiner als 1 % (= Grössenordnung Programmfehler) ist, wenn das As/Sb-Verhältnis zwischen 0.2 und 5.0 liegt.

Die wichtigsten Ergebnisse der Modellversuche an Einzel- und Doppelpeaks seien hier abschliessend nochmals zusammengefasst:

1. Intensitäten: Beim Einzelpeak ist die experimentelle Streuung immer kleiner oder gleich der berechneten (Programm-) Streuung. Für den Doppelpeak gilt obiger Schluss, solange die Intensität des kleineren der beiden Peaks noch mindestens 20 % jener des grossen beträgt, in den andern Fällen (Intensität des kleinen Peaks unter 20 %) steigt der experimentelle Fehler auf über 1 %.
2. Peakpositionen: Die durch Verstärkungsschwankung hervorgerufene experimentelle Streuung einer Peakposition ist immer grösser als die berechnete (Programm-) Streuung. Die Differenz der Peakpositionen bei einem Doppelpeak entspricht genau der Energiedifferenz der beiden γ -Linien.
3. Fitgüte: Den besten Fit $(\chi^2/\nu)^{1/2}$ erhält man für einen Fitbereich von etwa 25 Kanälen. Beim Einzelpeak und Doppelpeak liegt er bis zu 10^4 Impulsen um 1 und steigt bei höheren Impulszahlen kontinuierlich an.

FIG. 15 * FITGUETE IN FUNKTION DER PEAKVERHAELTNISSE

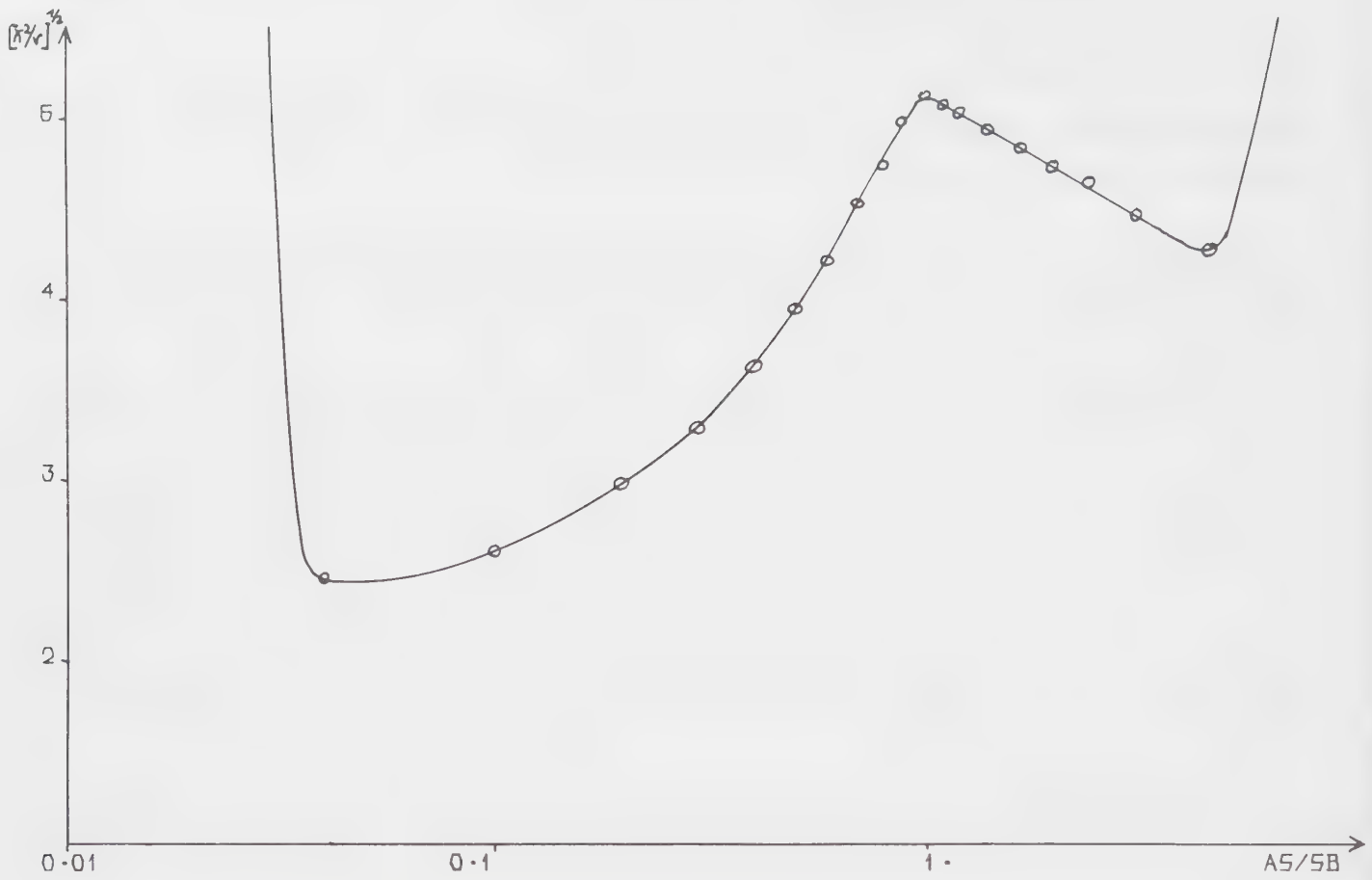
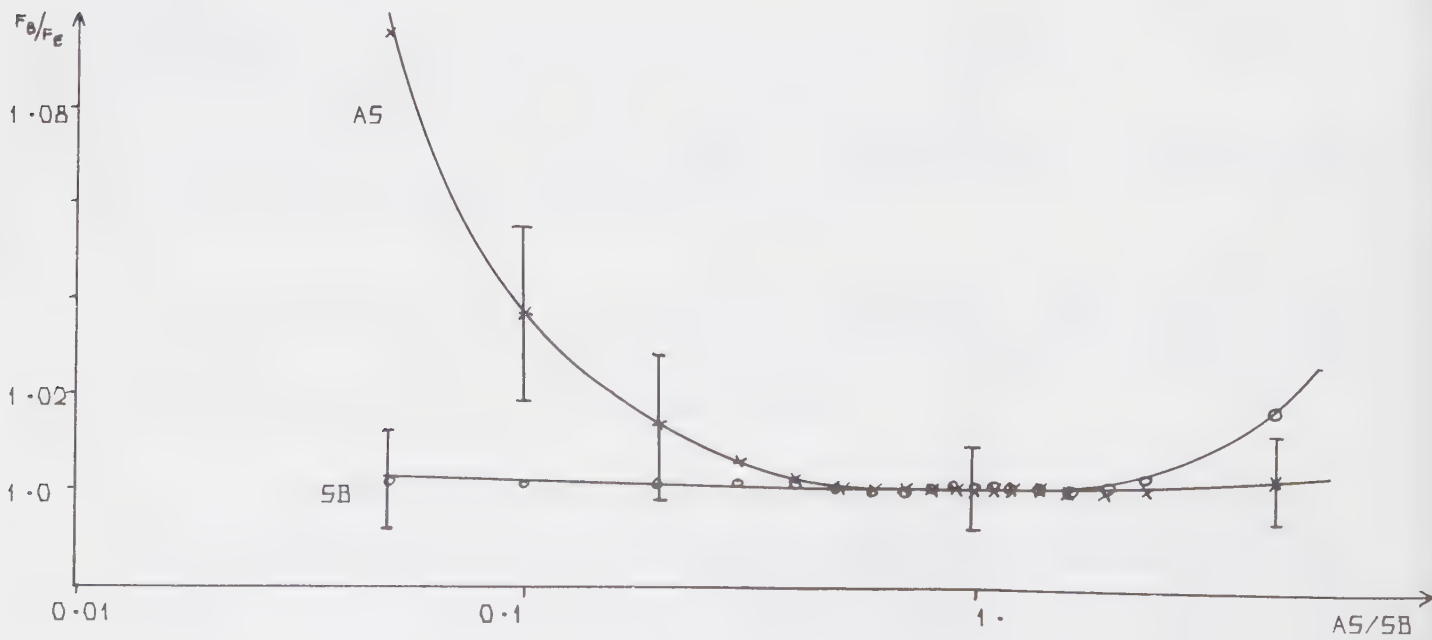


FIG. 16 * VERGLEICH DER BERECHNETEN UND ERWARTETEN PEAKFLAECHEEN



3. 2. γ -Spektren von Bleigegenständen

Die bei den Pb-Untersuchungen angetroffenen γ -Spektren unterscheiden sich von jenen der Modellversuche insofern, als bis zu 50 γ -Linien vorhanden sind und der Untergrund deshalb sehr kompliziert zusammengesetzt ist. Dies gilt vor allem für den ^{117m}Sn - und den ^{198}Au -Peak, welche dem Comptonbereich der relativ starken Cu- und Sb-Aktivitäten überlagert sind (siehe Fig. 3). Es bleibt also zu untersuchen, wieweit unter diesen Umständen die Ergebnisse der Modellversuche über das Verhalten der verschiedenen Peakgrößen auch für diese γ -Spektren gelten.

Zudem bestimmt JEANNE (wie in Kapitel 2. 5. 2. beschrieben) nicht nur die Intensitäten, sondern ermittelt in einem zweiten Schritt aus diesen Intensitäten unter Berücksichtigung diverser Korrekturen auch die Konzentrationen der Nuklide. Die Reproduzierbarkeit dieses Schrittes soll ebenfalls untersucht werden.

Reproduzierbarkeit der Peakparameter:

x_o : Die mittlere Standardabweichung von x_o für ^{110m}Ag (884 keV) innerhalb einer Messserie betrug ± 0.36 Kanäle ($\pm 0.4 \text{ ‰}$), was dem Wert im Modellversuch (Tab. 4) entspricht.

σ : Die Mittelwerte sind in Tab. 7 und in Fig. 17 wiedergegeben.

Tabelle 7: σ -Werte für verschiedene Energien

Nuklid	Energie [keV]	σ [Kanäle]	Anzahl Spektren
^{117m}Sn	159	1.128 ± 0.016	23
^{203}Pb	279	1.150 ± 0.032	23
^{198}Au	412	1.191 ± 0.015	26
^{64}Cu	511	1.609 ± 0.011	31
$^{76}\text{As}/^{122}\text{Sb}$	559/564	1.282 ± 0.023	23
^{124}Sb	602	1.262 ± 0.018	38
^{110m}Ag	884	1.339 ± 0.048	33

Mit der Ausnahme von ^{64}Cu und $^{76}\text{As}/^{122}\text{Sb}$ liegen alle Werte erwartungsgemäss auf einer Geraden. Der Wert für $^{76}\text{As}/^{122}\text{Sb}$ ist etwas grösser, weil pro Peak nicht zwei, sondern nur eine Gaussfunktion (siehe 2.5.2.4) verwendet wird, welche etwas breiter werden muss, um die ganze Fläche zu beschreiben. Die Linienbreite von ^{64}Cu weicht um etwa 0.4 keV von der Geraden ab. Diese zusätzliche Verbreiterung rührt von der Dopplerverbreiterung der Annihilationsstrahlung im Pb her und ist etwa gleich gross wie der von [39] gemessene Wert für die Annihilation in Cu.

Die Standardabweichungen betragen etwa 1,5 %, mit Ausnahme des ^{203}Pb und $^{110\text{m}}\text{Ag}$, bei denen die Messstatistik schlechter war (3000 resp. 6000 Impulse im Photopeak).

$(\chi^2/\nu)^{1/2}$: In Fig. 18 ist die Fitgüte $(\chi^2/\nu)^{1/2}$ in Funktion der Impulszahl eines gut separierten Peaks (^{124}Sb) aufgetragen. Die Kurve ist identisch mit jener von Fig. 13 für einen Einzelpeak, abgesehen von der grösseren Streuung der Werte um die interpolierte Kurve. Diese Tatsache ist wohl auf den stark variierenden Untergrund zurückzuführen.

Konstanz der Resultate in Funktion der Abklingzeit:

Mit der Abklingzeit verändert sich die Spektrenform (und damit auch der Untergrund); der daraus resultierende Einfluss auf die Genauigkeit der berechneten Konzentrationen wurde untersucht (siehe Tab. 8).

Es zeigt sich, dass die Werte im allgemeinen innerhalb der statistischen Grenzen konstant sind. Bei ^{64}Cu und ^{76}As ist kein dritter Wert vorhanden, weil diese Peaks nach 13 d zerfallen sind. Bei ^{203}Pb und ^{198}Au werden die Werte bei der dritten Messung schlechter bzw. die Streuungen grösser, was mit den relativ kurzen Halbwertszeiten gegenüber der Abklingzeit und der daraus resultierenden schlechten Messstatistik erklärt werden muss.

FIG. 17 * SIGMA-WERTE

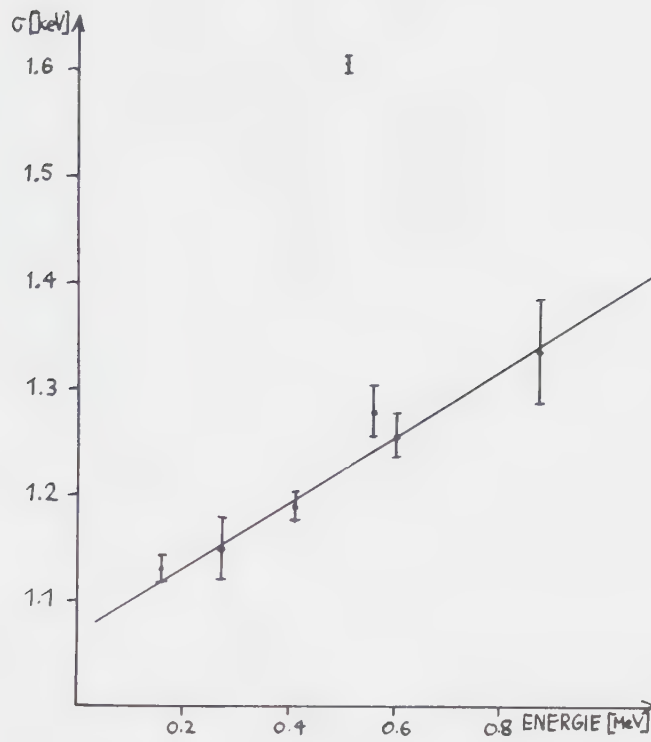


FIG. 18 * FITQUETE IN FUNKTION DER IMPULSZAHL VON 124-SB

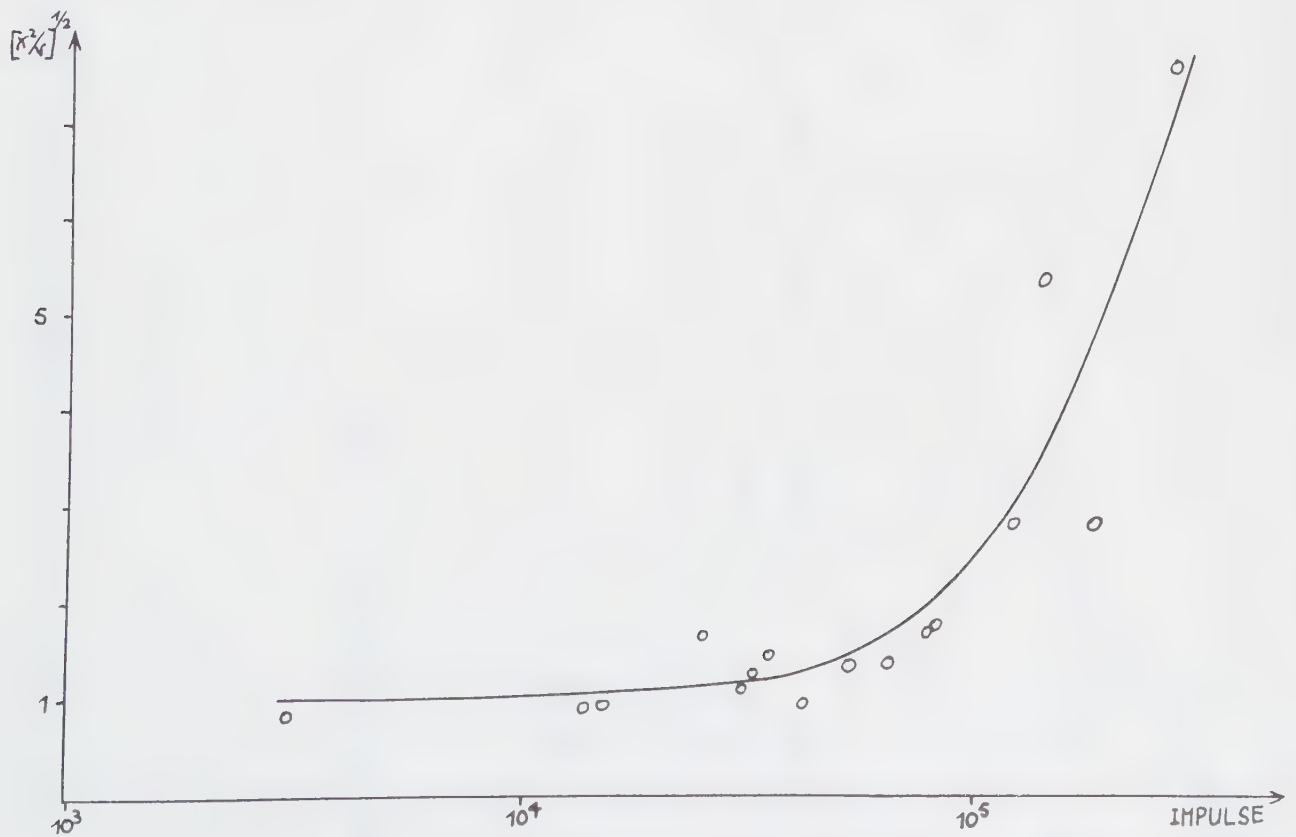
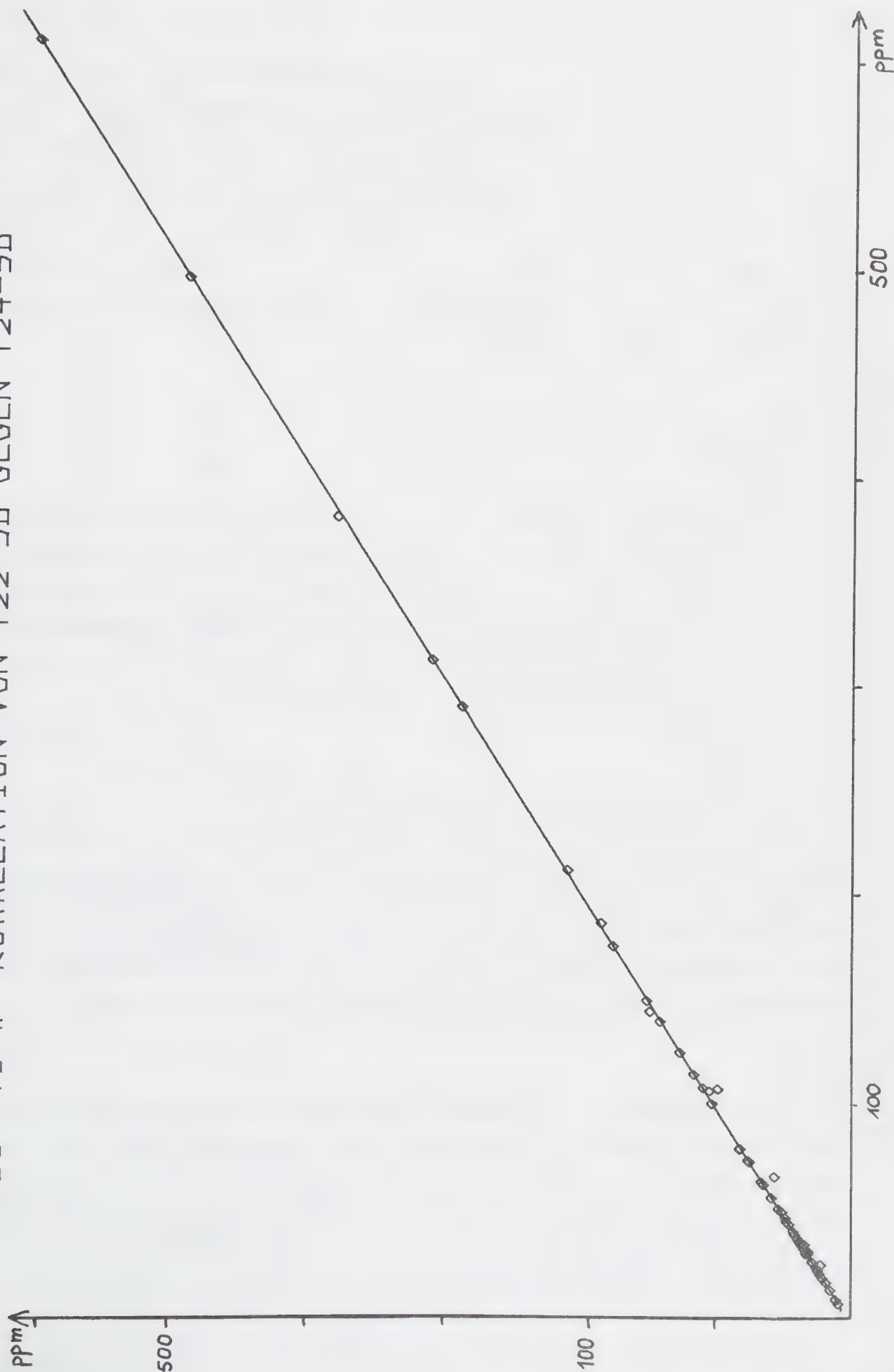


Tabelle 8: Konstanz der Analyse¹⁾ in Funktion der Abklingzeit

Abkling- zeit	²⁰³ Pb	^{117m} Sn	¹⁹⁸ Au	⁶⁴ Cu	⁷⁶ As	¹²² Sb	¹²⁴ Sb	^{110m} Ag
2,5 d	100 ± 3,6	2251 ± 68	0,440 ± 0,008	240 ± 5	44,5 ± 0,8	47,6 ± 1,1	47,6 ± 1,1	122 ± 2,2
6,5 d	95,3 ± 3,9	2243 ± 73	0,445 ± 0,006	218,8 ± 10	44,8 ± 0,6	45,0 ± 0,5	47,3 ± 0,9	117,3 ± 2,4
12,5 d	92,6 ± 12,8	2179 ± 70	0,436 ± 0,12	--	--	41,1 ± 0,9	46,2 ± 0,9	118,5 ± 2
Durch- schnitts- werte	95,9 ± 3,7	2222 ± 43	0,440 ± 0,004	229 ± 16	44,6 ± 0,2	44,5 ± 3,4	47,2 ± 0,9	119,3 ± 2,4

1) Standardblei, alle Werte in ppm

FIG. 19 * KORRELATION VON 122-SB GEGEN 124-SB



Interne Konsistenz der Sb-Resultate:

Sb ist das einzige in den Bleiprobe angetroffene Element, das sich aus demselben Spektrum auf Grund von zwei verschiedenen Nukliden (^{122}Sb und ^{124}Sb) bestimmen liess. Daraus ergab sich die Möglichkeit, die innere Konsistenz der Resultate zu überprüfen. Die Rechnung ergab eine sehr gute Korrelation (Korrelationskoeffizient 0,999) und einen nur unwesentlich von 1 abweichenden Regressionskoeffizienten von $1,005 \pm 0,002$ (siehe Fig. 19). Daraus kann geschlossen werden, dass das Rechenprogramm die Aktivitäten der beiden Nuklide über den ganzen Bereich richtig berechnet.

Nachweisgrenzen:

Die experimentellen Nachweisgrenzen sind gegeben durch die Bedingungen, nach welchen das Programm einen γ -Peak noch erkennen kann (vgl. Abschnitt 2.5.2.1). Aus diesen folgt, dass die Höhe des Untergrundes ($\mu_B \cdot t$) an der Stelle des Peaks eine wesentliche Rolle spielt. Currie [40] hat diese Zusammenhänge für die Peaks von Einkanal-Spektrometern studiert und gefunden, dass die Nachweisgrenzen (L_Q) mit 10 %igen Vertrauensgrenzen mit folgender Formel berechnet werden können:

$$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{\mu_B \cdot t}{12,5} \right]^{1/2} \right\}$$

Die Experimente haben gezeigt, dass sich diese Formel auch für Peaks von Mehrkanal-Spektrometern in erster Näherung verwenden lässt, wenn man für $\mu_B \cdot t$ den Untergrund aller Kanäle unter dem Peak summiert. Bei Kenntnis der Empfindlichkeiten lassen sich aus L_Q (Impulse) die Nachweisgrenzen in μg berechnen.

Da die Spurengehalte verschiedener Bleigegenstände sehr unterschiedlich sind, was bei den γ -Spektren zu verschiedenen hohen Untergründen führt, lassen sich die Nachweisgrenzen nicht allgemein gültig ausdrücken. In Tab. 9 sind sie berechnet für das Standardblei; für die übrigen in dieser Arbeit erhaltenen γ -Spektren liegen sie in derselben Grössenordnung.

Tabelle 9: Nachweisgrenzen¹⁾

Isotop	Summe des Untergrundes beim γ -Peak [Impulse]	Empfindlichkeit für das betreffende Isotop [Impulse/ μg]	Nachweisgrenze [μg]
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	250'000	103, 2	68, 5
^{198}Au	88'000	1'448'900	0, 003
^{64}Cu	51'000	18'770	0, 05
^{76}As	18'000	57'940	0, 011
^{122}Sb	18'000	59'510	0, 0105
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	5'800	284, 7	4, 3

¹⁾ Mess- und Bestrahlungsbedingungen siehe 2. 4.

Rechenzeit und Kosten:

Die Rechenzeit (und damit die Kosten) wird sehr stark bestimmt durch die Anzahl Iterationen, welche für den Fit eines Peaks benötigt werden. Im allgemeinen genügen vier Iterationen, und die gesamte Rechenzeit für alle Berechnungen an einem Peak betrug um 2, 5 sec (central + peripheric processing time). Damit kostete die Berechnung eines Nuklidgehaltes um Fr. 1, 85.

4. REPRODUZIERBARKEIT DER GESAMTEN AKTIVIERUNGSANALYTISCHEN BESTIMMUNGEN

Die Reproduzierbarkeit der Resultate wird bestimmt durch

1. Fehler, die durch die Probengeometrie hervorgerufen werden (vgl. Kap. 2.2.2),
2. Fehler, die durch die Spektrenauswertung bedingt sind (vgl. Abschnitt 2.5.2.5),
3. Fehler, herrührend von einer ungleichen Neutronendosis für die gleichzeitig bestrahlten Proben und Standards (Flussinhomogenitäten in der Bestrahlungsposition).

Der absolute Fehler der Resultate wird weitgehend durch die Güte des verwendeten Standards bestimmt.

Bestrahlungen im Diorit:

Der Gesamtfehler wurde bestimmt durch die gleichzeitige Bestrahlung von 10 Standards im Reaktor Diorit; folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 10: Resultate von 10 Standards (im Diorit bestrahlt)

Isotop	Energie [keV]	Impulszahl (Mittel)	$[\chi^2/\nu]^{1/2}$ ungefährer Bereich	$\bar{\sigma}_{\text{Progr.}}$ [%]	$\sigma_{\text{exp.}}$ [%]
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	159	76'000	1,0 - 1,7	2,7	3,0
^{203}Pb	277	19'000	1,0 - 1,2	3,6	4,5
^{198}Au	412	140'000	1,0 - 1,2	1,4	1,9
^{64}Cu	511	530'000	3,5 - 4,8	1,6	2,1
^{76}As	559	480'000	3,0 - 4,5	1,6	1,9
^{122}Sb	564	650'000	1,0 - 1,3	1,4	2,3
^{124}Sb	602	30'000	1,4 - 2	2,1	2,3
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	884	4'700	1,1 - 1,9	3,7	1,8

Daraus ist ersichtlich, dass $\sigma_{\text{exp.}} \sim \bar{\sigma}_{\text{Progr.}}$ (Standardabweichungen der Flächen), d. h.

- 1) der für die Spektrenauswertung angegebene Fehler beschreibt den experimentell für die ganze Aktivierungsanalyse angetroffene Fehler ausreichend,
- 2) die von der Probengeometrie herrührenden Fehler müssen klein sein, was den Abschätzungen in 2. 2. 2. entspricht,
- 3) Flussinhomogenitäten tragen nicht nennenswert zum Gesamtfehler bei,
- 4) das verwendete Standardblei ist innerhalb der experimentellen Reproduzierbarkeit homogen.

Bestrahlung im Saphir:

Im Verlauf der Arbeit wurde der Reaktor Diorit stillgelegt, und die Bestrahlungen erfolgten nun bei sonst identischem Vorgehen im Reaktor Saphir. Der Gesamtfehler wurde hier ermittelt durch den Vergleich der beiden Standards, welche bei jeder Aktivierung zusammen mit den Proben bestrahlt wurden. Die ersten Standards wurden jeweils als Bezugswerte zur Berechnung der (scheinbaren) Gehalte der zweiten Standards benutzt. Aus neun Bestrahlungen ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 11: Resultate von 9 "Zweitstandards"

Isotop	Gehalt nominell [ppm]	mittlerer Gehalt der Zweitstandards [ppm]	$\bar{\sigma}_{\text{Progr.}}$ [%]	$\sigma_{\text{exp.}}$ [%]
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	2251,	2226,	$\pm 4,0$	$\pm 8,9$
^{198}Au	0,44	0,43	1,3	7,1
^{64}Cu	240,	236,	1,4	7,6
^{76}As	44,5	44,	1,6	6,3
^{122}Sb	47,6	47,0	1,7	7,2
^{124}Sb	47,6	47,9	2,5	7,7
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	122,	122,1	5,8	6,5

Daraus geht hervor:

- 1) Der mittlere Gehalt der Zweitstandards stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Gehalt der ersten Standards (= nomineller Gehalt) überein.
- 2) $\bar{\sigma}_{\text{Progr.}}$ ist für Bestrahlungen im Diorit und im Saphir gleich, was zu erwarten ist.
- 3) $\sigma_{\text{exp.}}$ ist bei Bestrahlungen im Saphir (im Gegensatz zu den Bestrahlungen im Diorit) viel grösser als $\bar{\sigma}_{\text{Progr.}}$.

Dies legt den Gedanken an starke Flussinhomogenitäten im Saphir nahe; dieser Verdacht wird bestätigt durch die Beobachtung, dass die errechneten Gehalte eines Zweitstandards jeweils für alle Elemente systematisch entweder zu hoch oder zu tief sind. Werden die Gehalte der Zweitstandards für diese Flussinhomogenitäten relativ zum ^{124}Sb -Gehalt normiert, so resultieren noch folgende Fehler:

$^{117\text{m}}\text{Sn}$	:	$\pm 3,2 \%$
^{198}Au	:	$\pm 1,1 \%$
^{64}Cu	:	$\pm 1,3 \%$
^{76}As	:	$\pm 1,4 \%$
^{122}Sb	:	$\pm 1,8 \%$
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	:	$\pm 2,5 \%$

Diese Fehler stimmen wieder gut mit den Erwartungswerten ($\bar{\sigma}_{\text{Progr.}}$) überein; dies beweist, dass die Flussinhomogenitäten für die grossen gefundenen Fehler verantwortlich sind.

Da bei den Proben natürlich eine Normierung auf den (unbekannten) ^{124}Sb -Gehalt nicht möglich ist, müssen für sämtliche Bestrahlungen im Saphir die in Tab. 11 angegebenen experimentellen Fehler in Rechnung gestellt werden.

5. UNTERSUCHUNGEN ZUR FRAGE DER HOMOGENITAET VON ROEMISCHEN WASSERLEITUNGSROHREN

Zum Entscheid der Frage, ob eine Einzelprobe als repräsentativ für das ganze Probenstück angesehen werden kann, wurde die Homogenität einzelner Rohre untersucht. Dazu wurden den Objekten Proben von etwa 250 mg Gewicht entnommen; sie waren wie folgt verteilt:

Gruppe A : auf 1 cm^2 des Querschnittes eines Rohres, wobei die vier Proben unmittelbar nebeneinander entnommen wurden (an der Stelle E in Abb. 1)

Gruppe B : auf dem Querschnitt der Rohre (unter Ausschluss der Nahtstelle), wobei die einzelnen Proben mindestens 3 cm voneinander entfernt genommen wurden (vgl. Stellen N in Abb. 1)

Gruppe C : in der Längsachse eines Rohres in einer Entfernung von etwa 2 m.

Die Bestrahlungen der Proben erfolgten im Saphir; die Resultate sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Abb. 1: Probe R-21 (Querschnitt Wasserrohr, natürliche Grösse)

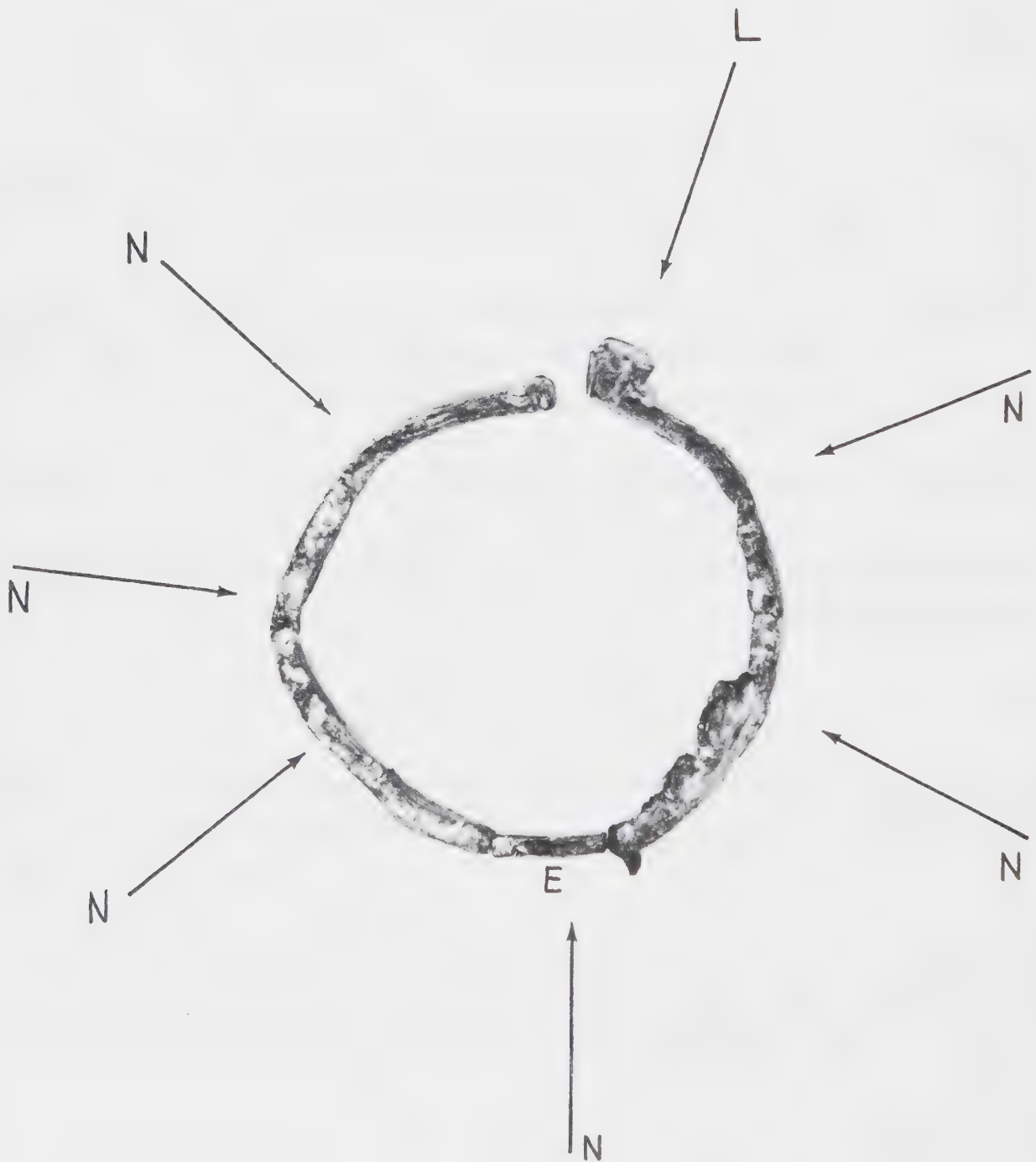


Tabelle 12: Untersuchungen über die Homogenität von römischen Bleirohren

Gruppe	Objekt	Anzahl Proben	Analysenresultate (Werte in ppm, relative Standardabweichungen in %)					
			Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
A	R-21	4	2746 ($\pm 4,4$)	0,307 ($\pm 5,2$)	444,2 ($\pm 3,1$)	10,7 ($\pm 5,1$)	89,6 ($\pm 6,3$)	68,3 (± 7)
	R-21	6	2755 ($\pm 3,8$)	0,301 ($\pm 5,4$)	437,2 ($\pm 2,2$)	10,6 ($\pm 3,5$)	91,8 ($\pm 1,3$)	68,4 ($\pm 5,7$)
B	R-30	3	-	-	30,2 (± 10)	68,0 ($\pm 2,2$)	448,0 ($\pm 5,7$)	84,0 ($\pm 1,9$)
	R-20	2	-	-	1028,0 ($\pm 2,8$)	153,9 ($\pm 2,6$)	650,0 ($\pm 0,9$)	-
	R-31	3	-	-	335 (± 3)	317,6 (± 3)	439,0 ($\pm 3,9$)	216,0 ($\pm 6,9$)
C	R-32	2	13842,0 ($\pm 0,1$)	0,154 (± 9)	249,0 (± 2)	133 ($\pm 2,9$)	324,2 ($\pm 1,4$)	146,7 ($\pm 9,4$)
experimentelle Reproduzierbarkeit nach Tab. 11			8,9 %	7,1 %	7,6 %	6,3 %	7,2 %	6,5 %

Die Mittelwerte der Probe R - 21, welche in Gruppe A und B erhalten wurden, sind mit dem t-Test auf ihre Gleichheit geprüft worden; es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede (Irrtumswahrscheinlichkeit: 5 %).

Die in Tab. 12 angeführten Streuungen wurden mit den experimentellen Streuungen nach Tab. 11 mit Hilfe eines F-Testes miteinander verglichen, wobei sich ebenfalls keine signifikanten Unterschiede ergaben (Irrtumswahrscheinlichkeit: 5 %).

Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, dass Wasserleitungsrohre (unter Ausschluss der Nahtstellen) in den Grenzen der experimentell erzielten Reproduzierbarkeit als homogen betrachtet werden können.

Diese Homogenität wurde für die übrigen Probekategorien ohne nähere Prüfung ebenfalls angenommen und deshalb von jeder Probe nur eine Analyse ausgeführt, deren Resultat als für die gesamte Probe charakteristisch angesehen wurde.

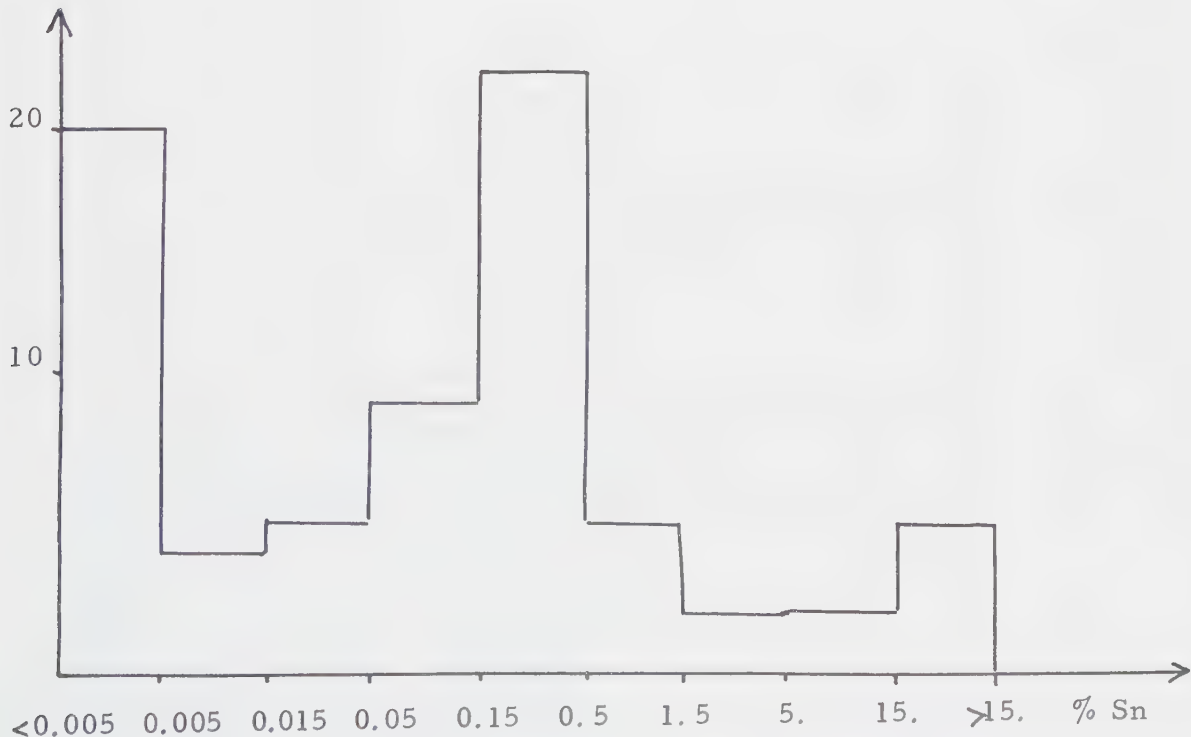
6. GEGLIEDERTE ANALYSENRESULTATE

Von neun Institutionen wurden uns insgesamt 74 Proben von Bleigegenständen überlassen. Im Anhang B sind alle Proben funktionell geordnet mit ihren Donatoren und einer genauen Beschreibung angeführt. Für die folgende Auswertung und Interpretation schien es vorteilhaft, die Gesamtheit der Proben in drei Gruppen einzuteilen, die durch folgende Unterscheidungsmerkmale definiert sind:

- 1) Einige Proben zeigen einen sehr hohen Zinngehalt (bis 64 %); diese Gegenstände sind als aus einer Blei-Zinn-Legierung bestehend anzusehen. Weil in der Häufigkeitsverteilung der Zinngehalte nach 0,5 % eine starke Abnahme festzustellen ist (vgl. Fig. 20), wurden alle Proben mit einem Zinngehalt von höher als 0,5 % dieser neuen Untergruppe zugeordnet (vgl. Tab. 13). Weiter wurden die nichtrömischen Vergleichsproben dieser Gruppe zugeordnet.

Fig. 20: Häufigkeitsverteilung der Zinngehalte

Prob. - Zahl



- 2) Die Proben, welche an Rohr-Nahtstellen entnommen wurden, werden gesondert betrachtet, weil der technologische Prozess der Bleirohrherstellung noch nicht gesichert ist und ein Vergleich dieser Proben mit den entsprechenden Rohrmantelproben helfen kann, ihn aufzuklären. Die Resultate dieser Proben sind in Tab. 14 dargestellt.
- 3) Die übrigbleibenden 49 Proben bilden die Normalgruppe; ihre funktionelle Herkunft und ihre Resultate zeigt Tab. 15. Die folgenden Interpretationen beschäftigen sich, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, mit Proben aus dieser Gruppe.

Tabelle 13: Resultate der Proben mit hohen Zinngehalten und Vergleichsproben (in ppm) ¹⁾

Gegenstand	Bez.	Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
Rohre	R-18	177000.	. 214	72.	28. 0	237. 1	49. 1
	R-32	13832.	. 164	2500.	136. 0	326. 0	156. 0
	R-33	176424.	1. 821		6. 4	57.	
Fragmente	F-46	15405.	. 234	299.	15. 5	101. 6	65. 1
	F-52	6131.	. 116	271.	22. 7	90. 9	100. 6
Gebrauchsgegenstände	G-56	640210.	. 589	4.	7. 4	13. 4	
	G-59	73124.	. 106	366.	< 55. 0	962. 7	3848. 0
Kunstgegenstände	K-62	312097.	15. 700	586.	17. 1	147. 9	164. 1
	K-63	92274.	< . 025	2363.	< 125. 0	4813. 7	
	K-64	8529.	. 210	332.	18. 3	124. 2	62. 1
Verschiedene	K-65	34610.	< . 025	436.	< 280. 0	2188. 8	
	K-66	249272.	6. 103	83370.	115. 2	307. 8	372. 7
	K-67	284581.	1. 645	17608.	63. 2	176. 2	251. 4
	V-68	5528.	. 232	282.	9. 5	66. 9	66. 4
	V-69	7618.	7. 050	462.	7. 0	129. 4	285. 2
	V-70	3524.	. 101	269.	11. 3	105. 1	40. 7
Nichttrömische Gegenstände	V-71	< 200.	< . 025	531.	100. 0	1876. 7	91. 0
	V-72	< 200.	< . 025	909.	50. 0	892. 6	242. 2
	V-73	< 100.	< . 025	0. 5	0. 004	0. 3	13. 9

1) siehe Anmerkung von Tab. 15

Tabelle 14: Resultate der Rohrnahtstellen (in ppm) ¹⁾

Gegenstand	Bez.	Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
Rohre	R-35	3032.	.253	431.	11.4	84.4	66.5
	R-36	6086.	.631	1985.	88.7	1180.2	175.7
	R-37	<200.	.009	45.	105.2	456.9	101.4
	R-38	3161.	.072	422.	30.6	81.5	47.7
	R-39	14.2	.015	1114.	15.5	114.	22.0
	R-40	1296.	.027	372.	<3.5	110.3	54.8
	R-41	360.	.066	423.	145.7	237.7	130.0

¹⁾ siehe Anmerkung von Tab. 15

Tabelle 15: Resultate der Normalproben (in ppm) ¹⁾

Gegenstand	Bez.	Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
Barren	P-1	6.2	.003	198.	<5.0	68.7	28.1
	P-2	.2	.005	116.	<1.0	316.6	27.1
	P-3	.3	.005	19.	<6.0	96.0	83.6
	P-4	10.	.015	350.	13.0	216.9	25.6
	P-5	.4	.007	130.	38.8	164.4	18.2
	P-6	10.	.022	28.	<4.0	53.0	102.6
	P-7	.8	.020	147.	350.	220.0	423.5
	P-8	.6	.005	47.	<25.	347.1	31.4
	P-9	.2	.002	87.	<4.0	56.7	81.8
	P-10	.4	.002	48.	5.0	44.7	35.0
	P-11	.4	.006	269.	<2.5	38.2	93.1
	P-12	<20.	.026	88.	3.0	80.6	84.1
	P-13	<20.	.018	996.	<.02	0.3	44.6
	R-14	877.	.024	143.	9.6	14.3	76.3
	R-15	2908.	.046	169.	<4.0	59.6	26.7
	R-16	4813.	.075	263.	<6.0	99.2	44.3
	R-17	436.	.012	352.	<3.5	99.8	58.9
	R-19	3104.	<.015	584.	8.4	69.8	31.3
	R-20	546.	.008	1007.	152.5	646.9	58.4
	R-21	2762.	.298	433.	10.5	91.2	69.2
	R-22	1853.	.187	571.	<9.1	187.8	59.8
	R-23	2679.	.419	218.	<33.7	536.9	144.0
	R-24	1034.	.028	664.	<2.0	45.3	75.8
	R-25	1666.	.398	472.	<25.6	379.3	268.2
	R-26	2593.	.614	501.	137.9	1531.3	247.6
Rohre							

‰

Fortsetzung Tabelle 15

Gegenstand	Bez.	Sn.	Au	Cu	As	Sb	Ag
Rohre	R-27	1470.	.017	211.	5.4	58.1	22.0
	R-28	10.	.005	853.	<2.5	72.1	50.1
	R-29	200.	.00001	717.	<.2	12.5	17.6
	R-30	41.5	.010	28.	66.8	426.1	85.5
	R-31	1.	.067	335.	317.6	444.9	216.6
	R-34	3769.	.364	403.	32.9	133.7	83.0
	B-42	3801.	.552	458.	16.6	90.6	87.9
	B-43	<24.	.004	721.	.3	7.4	42.7
	B-44	970.	.018	41.	<14.0	303.5	96.1
	B-45	990.	.059	254.	38.8	142.7	73.3
Fragmente	F-47	308.	.013	210.	70.3	52.4	344.0
	F-48	<4.	.003	473.	<1.0	27.0	32.9
	F-49	3679.	.831	300.	15.0	27.3	174.2
	F-50	1623.	.077	222.	<2.9	56.9	33.3
	F-51	1013.	.035	592.	<6.0	103.5	151.2
	F-53	1661.	.029	45.	<28.0	183.8	72.3
	G-54	1778.	.098	306.	4.2	60.7	54.2
	G-55	3065.	.518	510.	14.6	96.9	58.7
	G-57	761.	.057	479.	134.2	568.3	64.0
	G-58	3880.	1.487	311.	14.2	67.8	92.5
Gebrauchsgegenst.	G-60	3134.	.089	319.	13.2	90.3	64.4
	G-61	2777.	<.015	236.	52.7	83.5	6.0
	V-69	2323.	.062	127.	<1.7	39.6	29.2
Bleisarg							

1) Alle Zinngehalte < 350. und alle Goldgehalte < 0.025 ppm wurden durch eine zerstörende Aktivierungsanalyse bestimmt, für deren Durchführung Herrn dipl. chem. S. G. Bajo herzlich gedankt sei.

7. VERSUCH DER INTERPRETATION DER RESULTATE IN HINSICHT AUF ARCHAEOLOGISCHE FRAGESTELLUNGEN

7.1. Abschätzung der Verwendbarkeit der bestimmten Spurenelemente zur Charakterisierung der römischen Bleigegenstände

7.1.1. Voraussetzungen

Die Grundbedingung jeder Interpretation der Analysenresultate ist ohne Zweifel die Kenntnis der Herkunft der Spurenelemente in den Bleigegenständen. Mehrere Möglichkeiten sind denkbar:

- 1) Die Spurengehalte sind bestimmt durch das Ausgangserz, wobei vorausgesetzt werden muss, dass sie während des Verhüttungsprozesses nicht in unkontrollierbarer Weise verändert werden.
- 2) Sie werden bewusst oder unbewusst während dem Verhüttungsprozess oder den nachfolgenden Verarbeitungsschritten zugesetzt.
- 3) Sie gelangen nach Fertigstellung der Gegenstände durch deren Gebrauch oder durch den Kontakt mit der Erde (Wasserrohre) in das Blei.
- 4) Sie werden - welchen Ursprung sie auch immer haben - durch Wiedereinschmelzen von reinem Blei und gebrauchten Gegenständen in schwer kontrollierbarer Weise vermischt.

Die hieraus resultierenden Schwierigkeiten sind spezifisch für Spurenelementbestimmungen von Metallgegenständen, sie fallen z. B. grösstenteils ausser Betracht bei einer Untersuchung von Feuersteinen [11], denn diese wurden ja ohne jede chemische Umwandlung im Steinbruch herausgebrochen und zugehauen. An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass die Methode der Messung von Isotopenverhältnissen in bezug auf die in den ersten drei Punkten erwähnten Prozesse Vorteile bietet, da die Bleiisotope durch sie kaum beeinflusst werden.

Die beiden ersten Herkunftsmöglichkeiten müssen auf Grund des Verhüttungsprozesses abgeklärt werden, sie sind Gegenstand der Ueberlegung des nächsten Kapitels (7. 1. 2.). Punkt 3 darf auf Grund der sorgfältigen Vorbehandlung der Proben (vgl. Kapitel 2. 2.), nämlich des Abkratzens der Oberfläche mit einem Diamantmesser bis zum metallisch-glänzenden Bleimetall, ausgeschlossen werden. Der vierte Punkt schliesslich soll im Rahmen des Vergleichs zwischen Bleibarren und Rohren (Kapitel 7. 2. 3.) abgeklärt werden.

Im Prinzip lassen sich auf Grund der Spurengehalte zwei Arten Aussagen machen, welche je ganz spezifische Bedingungen erfordern :

- a) Eine Korrelation zwischen Rohmaterial (Bleibarren) und Ursprungsminen; diese verlangt, dass erstens der Verhüttungsprozess die Korrelation nicht zerstört (Punkt 1 der Herkunftsmöglichkeiten) und zweitens die einzelnen Minen ein in sich einheitliches, von andern Minen verschiedenes Bild zeigen.
- b) Ein Vergleich zwischen Rohmaterial (Bleibarren) und gebrauchsfertigen Gegenständen (Rohren) zur Abklärung technologischer Prozesse. Dies setzt die in a) erwähnten Bedingungen voraus und verlangt weiter, dass das Spurenbild durch den Gebrauch nicht verändert wurde.

Alle weiteren Aussagen, wie Echtheitsuntersuchungen oder Abklärung von technologischen Einzelheiten (Nahtstellen der Rohre) lassen sich aus den oben beschriebenen ableiten.

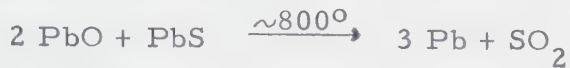
7. 1. 2. Das Verhalten der Spurenelemente während dem Verhüttungsprozess

Die Bleiverhüttung geht in drei grossen Schritten vor sich:

- a) dem Rösten von Galena (PbS)
- b) dem Reduzieren von PbS und PbO (Schmelzen) und
- c) dem Verfeinern von Pb .

Tylecote [22] hat die römische Bleiverhüttung genau studiert und in allen Einzelheiten beschrieben. Wir wollen hier lediglich festhalten, dass die Schritte a) und

b) bei der römischen Bleiverhüttung örtlich gleichzeitig abliefen, d. h. oben im Ofen wurde Galena teilweise zu Bleioxid geröstet und fiel mit dem Verbrennen des Holzes langsam nach unten, wo es zusammen mit dem noch nicht gerösteten Bleisulfid nach folgender Gleichung zu Blei reduziert wurde:



Das geschmolzene Blei floss kontinuierlich aus einer Oeffnung der Ofenwand in Mulden aus gestampftem Lehm. Am Boden dieser Mulden waren die Barreninschriften spiegelbildlich eingeprägt. Nach dem Erkalten der Barren wurden vor dem Abtransport zu den Verbraucherorten manchmal noch gewisse Fabrikationsstempel eingeschlagen. In bezug auf den letzten der anfangs erwähnten drei Schritte, der Verfeinerung, ist in römischen Zeiten nur die Entsilberung bekannt. Gowland [20] und Tylecote [22] geben eine Beschreibung ihrer praktischen Durchführung und ihrer geographischen Verbreitung. Nach Brill [49] war bei den Römern eine wirtschaftliche Ausbeute möglich, wenn die Silbergehalte der Bleibarren mindestens 100 ppm betrugen.

Das Verhalten der Spurenelemente beim modernen Hüttenverfahren hat Tafel [44] studiert. Seine Resultate können unter Beachtung verfahrenstechnischer Unterschiede zur Beantwortung anfangs gestellter Frage für römisches Blei herangezogen werden. Zum Röstschrift lässt sich nach ihm folgendes sagen: Nur bei sorgfältigem Durch- und Nachrösten verflüchtigen sich Arsen und Antimon teilweise als Sulfide (As_2S_3 , Sb_2S_3). Aus den Versuchen von Tylecote [22] ergibt sich, dass die Römer kaum gut durch- und keinesfalls nachgeröstet haben und deshalb im Sinne von Tafel unsorgfältig gearbeitet haben. Das führt zur Bildung nichtflüchtiger Verbindungen (z. B. Arsenate), so dass wahrscheinlich ein grosser Teil von Arsen und Antimon im Röstgut verblieb. (Andere Hinweise in der Literatur, z. B. Witter [43] und Davies [23], beziehen sich auf Tafel [44]). Beim Schmelzprozess bindet sich der grössere Teil von Kupfer mit Schwefel und schlägt sich an der Ofenwand an (Stein). Der im Blei verbleibende Anteil aller interessierenden Elemente zeigt Tab. 16.

Tabelle 16: Prozentuale Anteile verschiedener Elemente, die vom Ausgangserz ins geschmolzene Blei übertreten (Rest in Stein, Schlacke und Verflüchtigungen, nach Tafel [44]).

Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
68,8	95,9	23,5	79,4	78,3	95,9

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Spurenelementgehalte (Silber nach Abklärung einer möglichen Entsilberung) während dem Verhüttungsprozess nicht wesentlich verändert wurden.

7.2. Ergebnisse der Untersuchungen von einzelnen funktionellen Gruppen

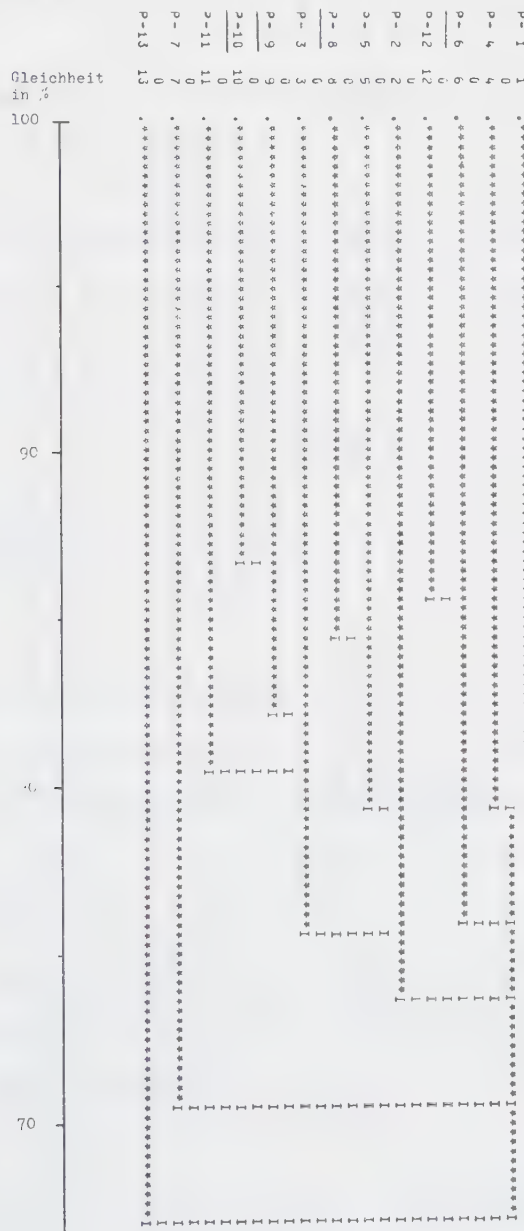
7.2.1. Versuch einer Gruppierung der englischen Bleibarren nach möglichen Herkunftsorten und Abschätzung möglicher Ursprungsorte des Arboner und Basler Bleibarrems

Das Brit. Museum hat uns 11 Bleibarren von verschiedenen Fundorten zur Verfügung gestellt, je ein Barren stammt von Arbon und Basel (siehe Tabelle 15, Proben P-1 bis P-13).

Gowland [21] und Tylecote [22] haben bereits versucht, die Barren bestimmten Minen zuzuordnen. Auf Grund von Inschriften war es ihnen möglich, einzelne Barren bestimmten geographisch bekannten Abbaugebieten zuzuordnen. Für einen Barren (P-5) mit nicht eindeutig identifizierbarem Ursprung nimmt Tylecote das Kupfer/Antimon-Verhältnis zu Hilfe, welches er typisch für die Minengebiete findet. Diese These lässt sich mit unseren Resultaten nicht stützen, umfassen doch z. B. die Kupfer/Antimon-Verhältnisse der Barren vom Bergbauggebiet Derbyshire (0.133 - 1.52) bereits den Variationsbereich der Verhältnisse der Barren der meisten andern Minen.

Wir haben untersucht, ob die Mineralien eines bestimmten Abbaubezirkes durch die Spurengehalte bestimmt sind und sich die Barren deshalb mit Hilfe der Analysenresultate in geographisch bestimmte Herkunftsgruppen ordnen lassen. Da keine Erzanalysen von englischen Gruben, welche in römischen Zeiten abgebaut wurden, ausfindig gemacht werden konnten, prüften wir die Aehnlichkeit der Spurengehalte von Bleibarren mit wahrscheinlich gleichen Ursprungsorten, nämlich die Barren P-6, P-8, P-9 und P-10 aus Derbyshire. Bei einer vorhandenen Aehnlichkeit müssen die Barren im Dendogramm einer Average-Link-Cluster-Analyse (Beschreibung siehe Kapitel 7. 4. 1.) eine Gruppe bilden. Das resultierende Dendogramm (siehe Fig. 21) lässt sich folgendermassen deuten:

Fig. 21 : Average-link cluster Analyse der Barren



Es gibt keine Gleichheitsschwelle, an der diese Barren (im Dendogramm unterstrichen) eine abgeschlossene Gruppe bilden ohne aus andern Minenbezirken stammende Barren einzuschliessen, das heisst, eine eindeutige Gruppenbildung nach geographischen Bezirken ist nicht möglich. Die Möglichkeit für eine Gruppenbildung ist allerdings gar nicht vorhanden, weil die Resultate der erwähnten Proben über den ganzen Streubereich (aller englischen Barren) verteilt liegen. Die Ursache könnte darin liegen, dass die einzelnen Minen von Derbyshire untereinander eine sehr grosse Variation der Spurengehalte zeigen. Immerhin sind zwei Paarbildungen der Average-Link-Cluster-Analyse bemerkenswert:

- a) die enge Verwandtschaft der beiden Proben P-9 und P-10 (Gleichheit 87 %), beide von Derbyshire und
- b) die Einordnung des Arboner Bleibarrrens (P-12) bei der Probe P-6 (Derbyshire).

Auf eine Interpretation dieser Paarbildung muss aber verzichtet werden, weil, wie oben erwähnt, keine signifikante Gleichheitsschwelle festgelegt werden konnte.

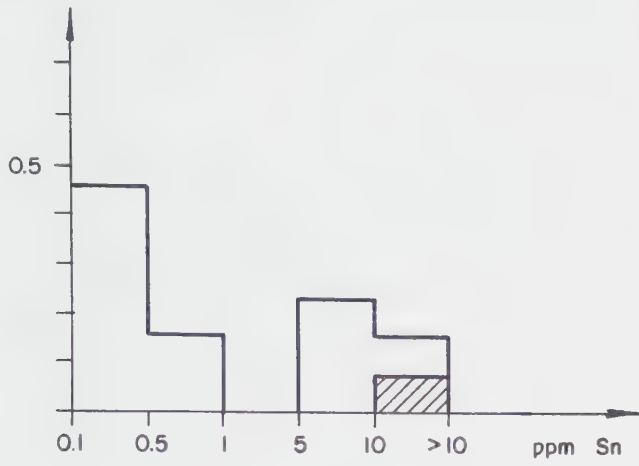
Beim Basler Bleibarren fällt auf, dass der Kupfergehalt (996 ppm) sehr gross ist, während die Arsen- und Antimongehalte (0.02 bzw. 0.3 ppm) sehr klein sind. (Vgl. die Histogramme von Fig. 22). Wir könnten damit den Schluss von Grögler [28] (auf Grund der Isotopenverhältnisse), eine Herkunft des Basler Barrens von England wäre höchst unwahrscheinlich, unterstützen.

7.2.2. Zur Frage der Entsilberung

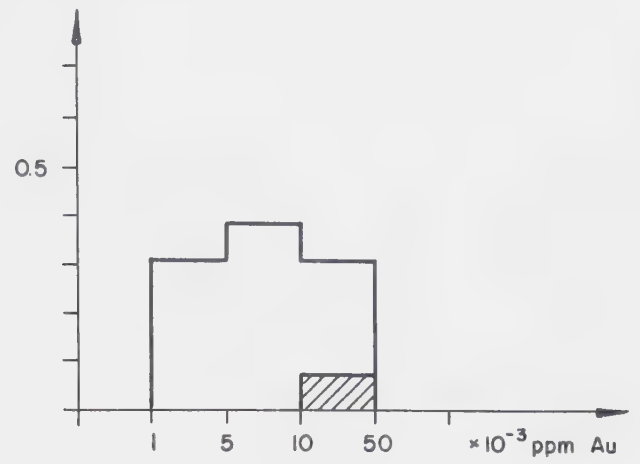
Es gilt heute als sicher, dass die Römer den grössten Teil ihres Silbers aus silberhaltigem Blei gewannen, indem sie Blei in Kupellationsöfen aufschmolzen und oxidierten, während sie die nichtoxidierenden Edelmetalle Silber und Gold in einer Vertiefung des Ofens ansammelten. Diese Technik, welche Tylecote [22] in Einzelheiten beschreibt, war bis ins 19. Jahrhundert hinein üblich. Nach Brill [49] soll die Entsilberung für die Römer wirtschaftlich lohnend gewesen sein, wenn das Blei mindestens 100 ppm Silber enthielt. Nach der Entsilberung wurde das Blei wieder reduziert und die neuen Barren im allgemeinen mit der Bezeichnung EX ARG

Fig 22: Histogramme der 13 Bleibarren (/// Barren von Basel)

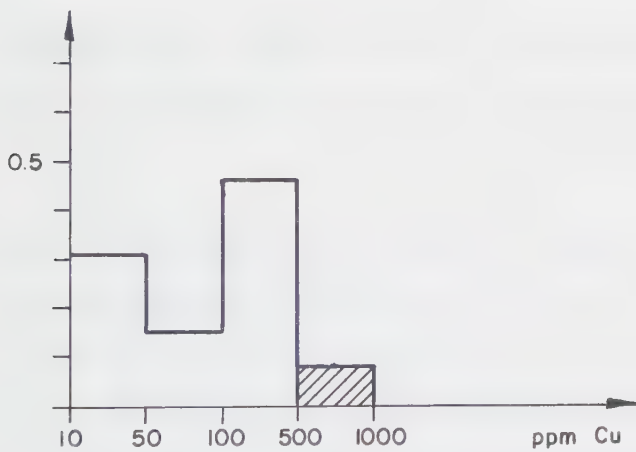
rel. Häufigkeit



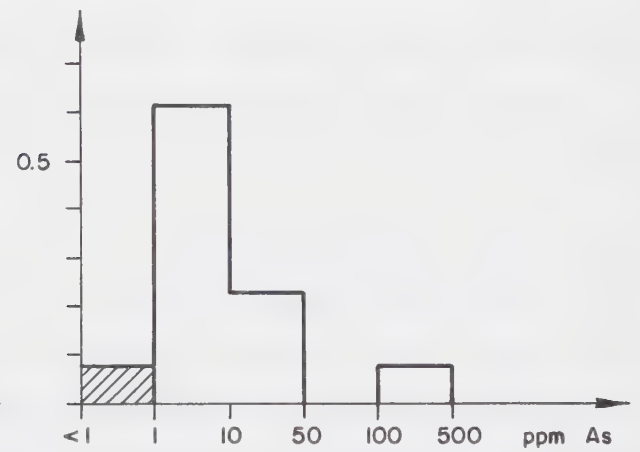
rel. Häufigkeit



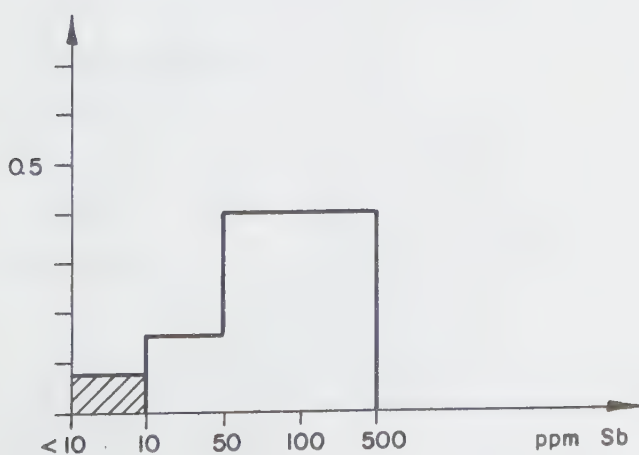
rel. Häufigkeit



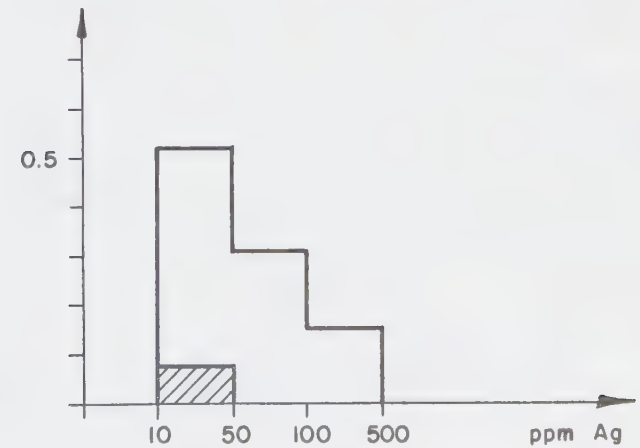
rel. Häufigkeit



rel. Häufigkeit



rel. Häufigkeit



versehen. Nach Gowland [20] lässt die Inschrift nicht zwingend auf Entsilberung schliessen, weil die Römer offenbar Barren von Minen mit kleinen Silbergehalten (die höchstwahrscheinlich keiner Entsilberung unterworfen wurden) manchmal auch mit EX ARG versehen.

Vergleicht man die Silbergehalte der Minen mit jenen der Barren, so müssten bei Gehalten von über 100 ppm Ag im Erz bei einer Entsilberung relativ tiefe Ag-Gehalte im Barren gefunden werden. Sind die Silbergehalte im Erz unter 100 ppm, sollten die Gehalte der Barren etwa gleich hoch sein. Unsere Resultate ergaben folgendes:

Bei den aus Derbyshire stammenden Barren P-3 (Ag-Gehalt = 83 ppm), P-4 (25 ppm), P-6 (102 ppm), P-8 (31 ppm), P-9 (81 ppm), P-10 (35 ppm) und P-11 (93 ppm) fand keine Entsilberung statt (trotz der Inschrift EX ARG bei P-6, P-8), weil die Gehalte innerhalb denen der Minen (30 - 90 ppm) (nach [22]) liegen.

Der Barren P-1 (Flintshire, 28 ppm) weist einen 3 - 6x kleineren Gehalt auf als die entsprechende Mine (90 - 180 ppm), was auf Entsilberung deutet, obwohl die Inschrift EX ARG fehlt.

Das gleiche muss beim Barren P-2 (Somerset, 27 ppm) gesagt werden, was auch ein Vergleich mit einem weiteren Barren aus Sommerset (P-7) mit dem hohen Silbergehalt von 423 ppm zeigt. Dieser ist eindeutig nicht entsilbert; der Barren wurde im Jahre 49 gegossen, in der Zeit der Eroberung Englands. Es ist möglich, dass die Römer damals noch keine Zeit zur Entsilberung hatten oder dass deren Technologie noch in den Anfängen steckte. Auf eine mangelhafte Technik lässt der hohe Arsengehalt von 350 ppm schliessen.

Beim Barren P-5 ist ein Entscheid schwierig. Der Silbergehalt ist zwar sehr klein (27 ppm), doch ist die Zuordnung des Barrens zu einer bestimmten Mine unsicher. Die Inschrift EX ARG lässt, wie oben aufgeführt, keinen sicheren Schluss zu.

7.2.3. Vergleich der Rohre mit den Barren

(Proben P-1 bis R-34, ohne R-18, 32, 33)

Die Frage, ob es spezifische Merkmale einzelner funktioneller Gruppen gibt, lässt sich z. B. durch Vergleich der Häufigkeitsverteilung der analysierten Elemente abklären. Um statistisch verlässliche Aussagen zu machen, sollte die Probenzahl allerdings möglichst gross sein, was am ehesten für die Gruppe der Rohre und Barren einigermaßen erfüllt ist (18 bzw. 13 Proben).

Die Histogramme der Elemente beider Gruppen (siehe Fig. 23) sind ähnlich für die vier Elemente Cu, As, Sb und Ag, während sie für Sn und Au merklich höhere Gehalte bei den Rohren zeigen (siehe Tab. 17). Für diese beiden Elemente ergibt auch ein t-Test signifikante Verschiedenheit der Mittelwerte (1 % Irrtumswahrscheinlichkeit).

Tabelle 17: Mittelwerte der Spurengehalte (in ppm) der Rohr- und Barrengruppe.

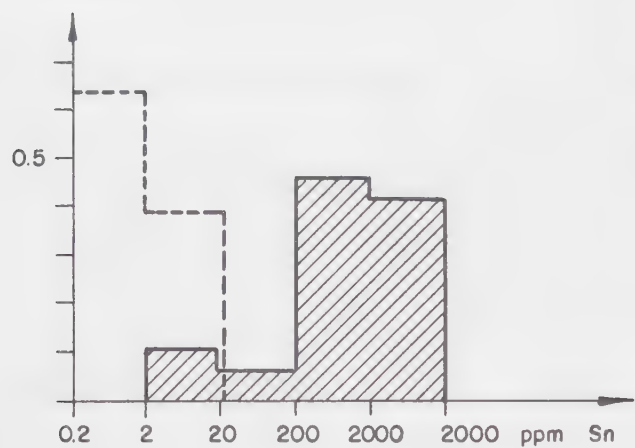
Gruppe	Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
18 Rohre	1709	0.143	440.	46.	273.	91.
13 Barren	5.3	0.010	194.	35.	131.	83.

Wenn wir annehmen, dass die englischen Bleibarren für römische Bleibarren allgemein repräsentativ sind, so muss die Frage beantwortet werden, woher die hohen Sn- und Au-Gehalte der Rohre stammen. Das Blei der Rohre stammt sicher von Bleibarren, weil es nur in dieser Form von den Verhüttungsorten an die Verbraucherstellen transportiert wurde. Es stellt sich also die Frage, ob das Zinn eine zufällige Verunreinigung sei oder ob es gezielt und zu welchem Zwecke zulegiert wurde.

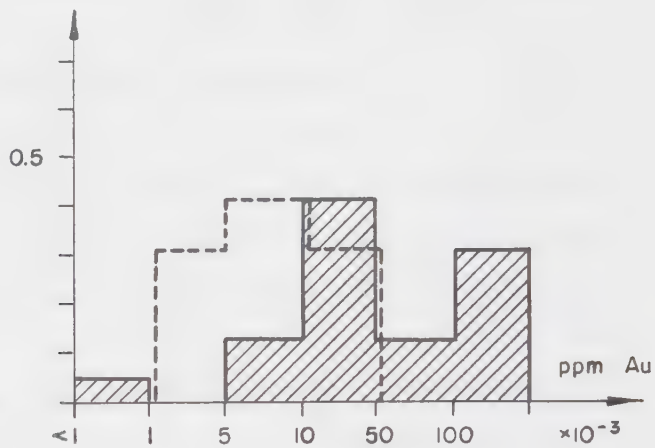
Die in der Literatur zu findenden Auffassungen widersprechen sich. Gowland [20] vergleicht Bleibarren (in denen er kein Zinn fand), mit einem Rohr von 1,1 % Sn-Gehalt. Er sagt folgendes: "Wenn kein römischer Bleibarren Zinn enthält und

Fig. 23: Histogramme für 13 Barren (---) und Rohre (—)

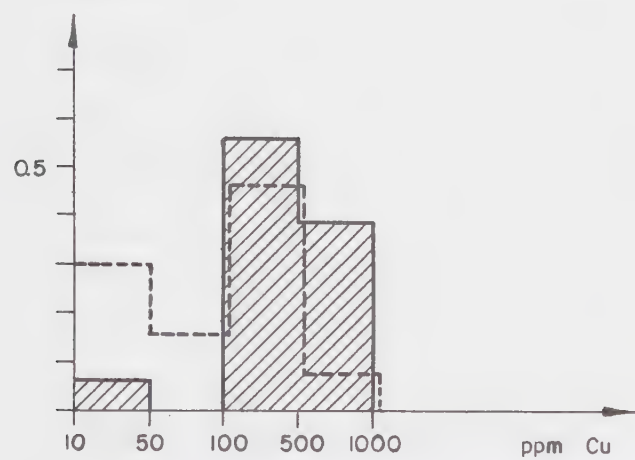
rel. Häufigkeit



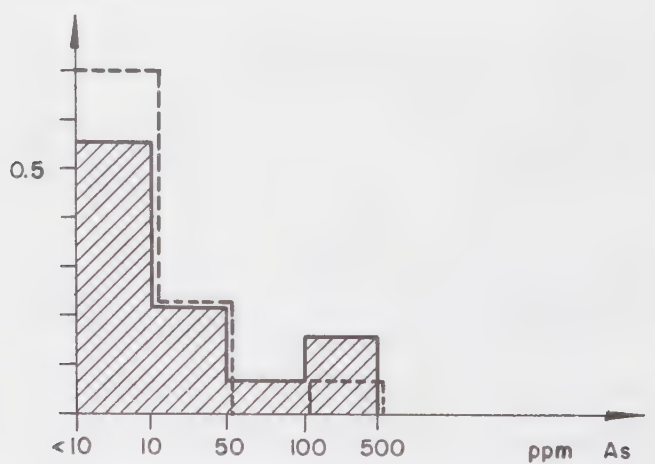
rel. Häufigkeit



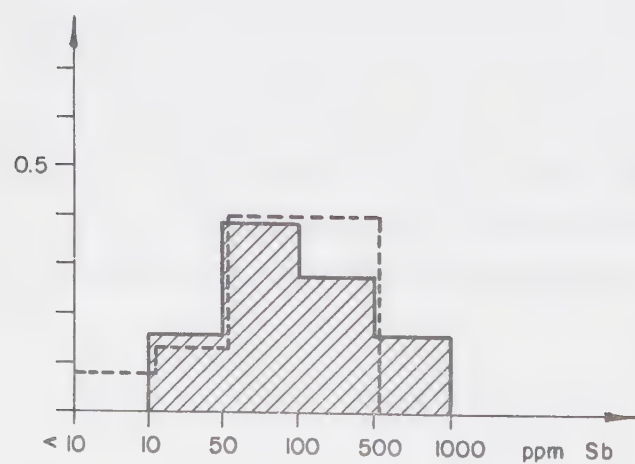
rel. Häufigkeit



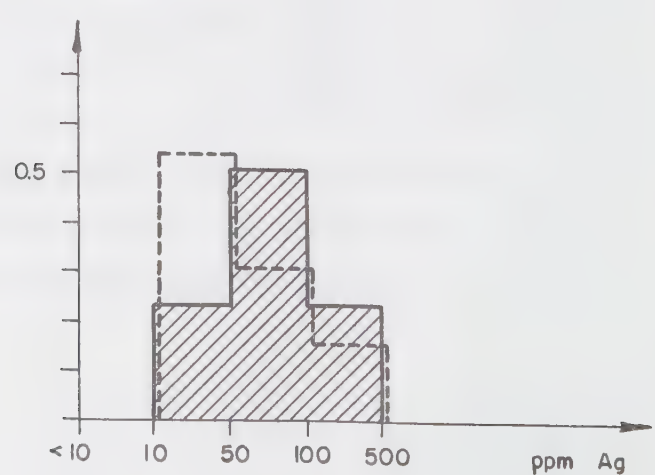
rel. Häufigkeit



rel. Häufigkeit



rel. Häufigkeit



das Rohr 1,1 %, kann man schliessen, dass die Römer Zinn bewusst zulegierten. Die kleine Menge ist begreiflich bei der damaligen Kostbarkeit von Zinn und der genauen Kenntnisse der Römer über Blei- Zinn-Legierungen (vgl. Plinius [50]). Die Addition hatte die Folge, dass die Härte um etwa einen Faktor 2,2 stieg und die Verschleiss- und Korrosionseigenschaften verbessert wurden." Tylecote [22] hingegen vertritt eine andere Auffassung; er vergleicht die Barren mit einem Rohr, dessen Nahtstelle 1,3 % Zinn enthielt. Seine Aussage lautet: "Da keine Änderung der Eigenschaften von Blei (ausser einer nicht nennenswerten Erhöhung der Härte) bei Zugabe von Zinn in diesen und kleineren Mengen beobachtet werden kann, handelt es sich um eine nicht beabsichtigte Zulegierung. Bei höheren Zinngehalten war die Beifügung wohl beabsichtigt. Die kleineren Mengen Zinn gelangten wahrscheinlich durch Wiedereinschmelzen von Rohren mit Verbindungsstellen aus Blei- Zinn-Lot in das Blei." Brandenstein [24] schliesslich deutet ohne Begründung lediglich die Möglichkeit einer Zulegierung an (Zinngehalte des von ihm analysierten Rohres 3700 ppm).

Das Einschmelzen von Rohren mit Lötstellen ist als Ursache für den hohen Zinngehalt theoretisch möglich. Da jedoch nur zwei von den untersuchten 18 Rohren weniger als 20 ppm Sn haben, dürfte das kaum der Grund sein, denn bei allgemein üblichem Wiedereinschmelzen hätten angesichts der kurzen Kolonisationszeit der Schweiz und Englands mehr Rohre mit kleinen Zinngehalten (die noch nicht wiedereingeschmolzen waren) gefunden werden müssen. Wir müssen deshalb annehmen, dass das Zinn bewusst zulegiert wurde. Es ist jedoch schwierig, Gründe für das Zulegieren einer so kleinen Menge Zinn zu finden. Ausser einer nicht ins Gewicht fallenden Erhöhung der Härte scheinen die Eigenschaften gegenüber reinem Blei nicht wesentlich verändert. Die Frage bleibt offen, ob die Römer glaubten, durch die geringe Zinnzulegierung eine bestimmte Veränderung zu erzielen, die nach heutigen Erkenntnissen nicht reell ist.

Auf der andern Seite ist anzunehmen, dass den Römern die Veränderungen der Eigenschaften durch Zufügen grösserer Mengen Zinn¹⁾ bekannt waren, wie die vielen mit hohen Zinngehalten aufgefundenen Gegenstände zeigen (vgl. Tab. 13).

¹⁾ Tylecote [22] beschreibt römische Zinnbarren und die Technologie ihrer Verhüttung.

Es bleibt noch die Frage nach der Ursache der zum Teil erhöhten Goldgehalte der Rohre. Es ist denkbar, dass das Gold als Verunreinigung des Zinns vorlag und mit diesem zusammen ins Zinn gelangte. In Fig. 24 sind die Gold- und Zinngehalte für Barren und Rohre aufgetragen. Die Werte der Barren sind durch das Rechteck in der linken untern Ecke der Figur dargestellt; es lassen sich bei den Rohren offensichtlich eine Gruppe mit normalem und eine Gruppe mit erhöhtem Au-Gehalt unterscheiden. Die Zulegierung von zwei verschiedenen Zinn mit einem Goldgehalt von < 15 ppm resp. 150 ppm könnten die gefundenen Verhältnisse erklären; eine Goldanalyse von römischen Zinnbarren, welche diese Deutung stützen würde, konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Die Auftrennung nach dem Goldgehalt folgt keinen festlegbaren geographischen Grenzen.

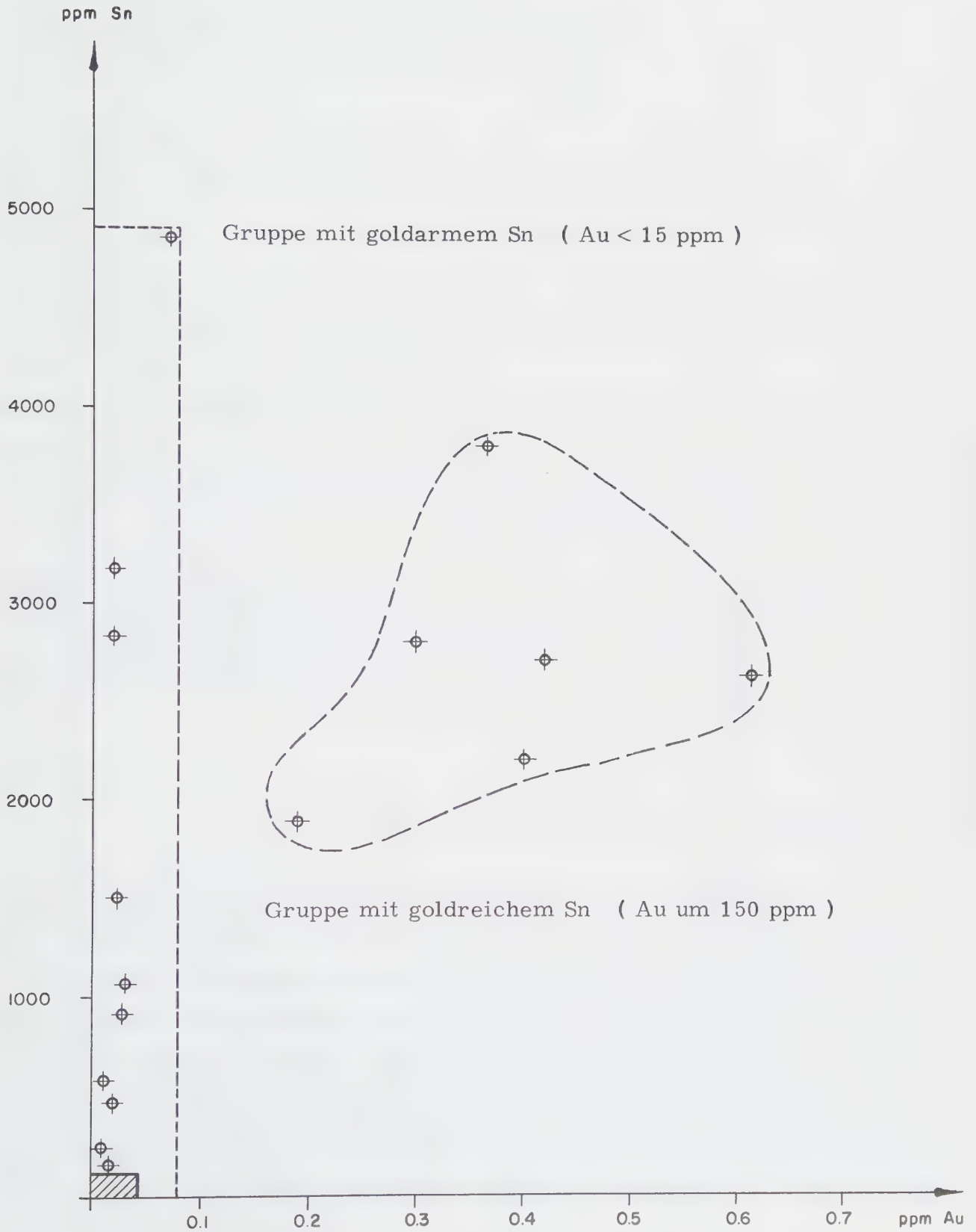
7.2.4. Nahtstellen an den Bleirohren

Das Herstellen der Bleirohre erfolgte bei den Römern an Ort und Stelle. Die länglichen Bleche wurden mit Hilfe eines Rundholzes zu Rohren geformt und die entstehende Naht gedichtet. Ueber die Technik dieses Abdichtens finden sich in der Literatur [20, 22] drei verschiedene Theorien, die hier kurz zusammengefasst werden:

- a) Die Bleiblechränder wurden übereinandergelegt und lediglich zusammengehämmert.
- b) Die Rohre wurden mit Sand gefüllt, die Ränder nebeneinandergelegt und die Naht mit Hilfe einer Holzverschalung mit geschmolzenem Blei vergossen.
- c) Gleiche Methode wie b), ergänzt durch anschliessendes Verhämmern des entstandenen Bleikammes.

Durch Vergleich der Spurengelbaltkonzentrationen bei der Nahtstelle und im Rohrmantel lässt sich abklären, ob zusätzliches Blei zur Verlötung verwendet wurde und wenn ja, ob es sich dabei um ein gewöhnliches oder legiertes Blei (Lötblei)

Fig. 24: Gold- und Zinngehalte der Bleirohre



handelte. Solche Vergleiche wurden an sieben Rohrquerschnitten durchgeführt, indem je eine Probe von der Nahtstelle und einige Proben vom Rohrmantel entnommen wurden (siehe Abb. 1, Seite 58, Pfeil L $\cong$ Nahtstelle, Pfeil N und E = Mantelstellen). Im allgemeinen wurden nur eine oder zwei Mantelproben untersucht, weil ja, wie in Kap. 3.2. gezeigt, die Verteilung der Spurenelemente über den Mantelbereich homogen ist.

In Tab. 18 sind die Resultate, als Verhältnisse der Elementgehalte in der Nahtprobe dividiert durch jene der Mantelprobe, dargestellt. Ueber die Herstellungsmethode ergeben sich daraus folgende Schlüsse:

- 1) Die signifikanten Differenzen einzelner Elementgehalte bei allen Proben beweisen, dass zusätzliches Blei gebraucht wurde, um die Naht zu dichten.
- 2) Es handelt sich um kein spezielles Lotblei, denn die Zinngehalte (14 - 6000 ppm) sind einerseits in der Naht manchmal sogar kleiner als im Rohrmantel, andererseits erreichen sie nie die Werte eines typischen Lotbleis (wie z. B. in Probe R-18: Zinngehalt = 17,7 %).

Somit können nach unseren Untersuchungen als wahrscheinlichste Verbundtechniken die Methoden b) und c) bezeichnet werden. Ob für ein bestimmtes Rohr b) oder c) richtig ist, kann nach einer visuellen Untersuchung entschieden werden, da das Verhämmern von Methode c) gut sichtbar ist.

7.3. Dea Artio: Herstellung in römischen Zeiten

Bei der Dea Artio soll es sich angeblich um eine gallorömische Bärengottheit handeln (siehe Abb. 2). Auf dem Sockel steht folgende Inschrift: DEAE ARTIONI LICINIA SABINILLA (frei übersetzt: Der Bärengöttin geweiht von Licinia Sabinilla). Die gesamte Figur wurde in einer römischen Villa bei Muri/BE ausgegraben. Der Bär und die Göttin lagen neben dem Podest. Es sollte untersucht werden, ob die am Podest heute vorhandenen Lötstellen römischen Ursprungs sind oder eventuel auf eine neuzeitliche Restaurierung hindeuten. Figuren und Podest sind aus Bronze, die Lötstellen hingegen aus Blei. Zwei davon konnten

Tabelle 18: Spurengehalte Nahtstelle dividiert durch Spurengehalte Mantelproben ¹⁾

Probe Nahtstelle Probe Mantel	Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
R-35 / R-21	1.1	<u>0.9</u>	1.0	1.1	0.9	1.0
R-37 / R-30	<4.8	0.9	<u>1.6</u>	<u>1.6</u>	1.1	1.2
R-39 / R-20	<u>0.3</u>	0.9	1.1	<u>0.1</u>	<u>0.2</u>	<u>0.4</u>
R-38 / R-19	1.0	-	<u>0.7</u>	<u>3.7</u>	1.2	1.5
R-40 / R-17	<u>2.9</u>	<u>2.2</u>	1.0	-	1.0	0.9
R-36 / R-26	<u>2.4</u>	1.0	<u>4.0</u>	<u>0.7</u>	<u>0.8</u>	<u>0.7</u>
R-41 / R-31	<u>0.1</u>	1.0	<u>1.4</u>	<u>0.1</u>	<u>0.3</u>	<u>0.4</u>

1) Für die unterstrichenen Verhältnisse hat ein t-Test der entsprechenden Mittelwerte Signifikanz ergeben (5 % Irrtumswahrscheinlichkeit) d. h. diese Mittelwerte entstammen verschiedenen Populationen.



Abb. 2 Bärengottheit

am Podest gefunden werden, eine unter der Göttin, die andere unter dem Hinterfuss des Bären. Es wurde je eine Probe von etwa 15 mg entnommen.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind unter K-66 und K-67 in Tab. 13 angeführt, in der Gruppe mit hohen Zinngehalten (K-66: 24,9 %, K-67: 28,4 %). Deshalb lassen sie sich nicht ohne weiteres mit den Normalproben vergleichen, zudem zeigen die Proben auch einen hohen Kupfergehalt (K-66: 8,3 %, K-67: 1,7 %). Bedenkt man, dass die Figuren selber aus Bronze sind, so ist sehr gut möglich, dass mit den Bleiprobe n Spuren von Bronze entnommen wurden. Bevor wir die Spurengehalte vergleichen können, müssen wir also abklären, ob sie überhaupt nur Verunreinigungen des Bleis oder/und allenfalls von Bronze und/oder Zinn sind.

Trägt jede der drei Makrokomponenten zu den Spurengehalten bei, so kann der Gehalt jedes Spurenelementes durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$P_i = [PB]_i \cdot p_1 + [Cu]_i \cdot p_2 + [Sn]_i \cdot p_3$$

wobei P_i = Spurengehalt des Elementes P in der Probe i

$[]_i$ = Gehalt der betreffenden Makrokomponente in Probe i

$p_1 \dots$ = Anteil des Spurengehaltes, welcher durch die betreffende Makrokomponente verursacht wird.

Da wir nur zwei Proben (d. h. $i = 2$) haben, wäre das Problem unterbestimmt und die Gleichungen nicht auflösbar. Ein Vergleich mit einer andern Probe (R-18 von Tab. 15), die einen ähnlich hohen Zinn- (17,7 %), jedoch einen kleinen Kupfergehalt (7 ppm) aufweist, zeigt, dass das von den Römern verwendete Zinn mit grösster Wahrscheinlichkeit so rein war (abgesehen von der früher festgestellten Goldverunreinigung), dass die Spurenelementgehalte, eingebracht durch Zinn, in erster Näherung vernachlässigt werden können. Obige Gleichung wird also um das letzte Glied kleiner und somit für (Gold), Arsen, Antimon und Silber lösbar.

Die so berechneten Anteile der Spurenelemente, welche wahrscheinlich von Kupfer und Blei herrühren, sind in Tab. 19 dargestellt. Ein Vergleich mit prähistori-

schen Bronzeanalysen von Junghans [41] zeigt weiter, dass die berechneten Anteile (von Kupfer herrührend) von derselben Grössenordnung sind (vgl. Tab. 19). Die vom Blei herrührenden Anteile ihrerseits liegen im Bereich der bei den Normalproben gefundenen Werte (vgl. Tab. 15).

Nach unserer Untersuchung kann also gesagt werden: Es ist nicht unvernünftig anzunehmen, dass die beiden Lötstellen römischen Ursprungs sind.

Tabelle 19: Berechnete Spurengehalte [ppm] für K-66 und K-67 und der Vergleichsproben.

	Probe	Au	As	Sb	Ag
Spurenanteile von Pb herrührend	K-66 + K-67	0.58	69.1	562.	308.4
Vergleichswerte der röm. Normalproben	--	0. - 0.6	0. - 300.	0.3 - 1500.	20. - 400.
Spurenanteile von Cu herrührend	K-66 + K-67	68.8	832.	6033.	2012.
Vergleichsresultate Bronze [42]	--	--	1000. - 20000.	750. - 10000.	100. - 5000.

7.4. Versuch einer Gliederung aller Normalproben nach Herkunftsorten

7.4.1. Einführung

Um eine mögliche Gliederung der Gegenstände (mit Hilfe der Spurenelemente) nach verschiedenen Kriterien durchzuführen, ist es aus statistischen Ueberlegungen heraus nötig, eine möglichst grosse Anzahl Proben zu untersuchen. Deshalb wird die Gesamtheit aller Normalproben verwendet und nicht einzelne funktionelle Gruppen untersucht, obwohl andererseits auch abgeklärt werden muss, ob es spezifische Gruppenmerkmale (für Rohre, Bleibarren etc.) gibt und eine Glie-

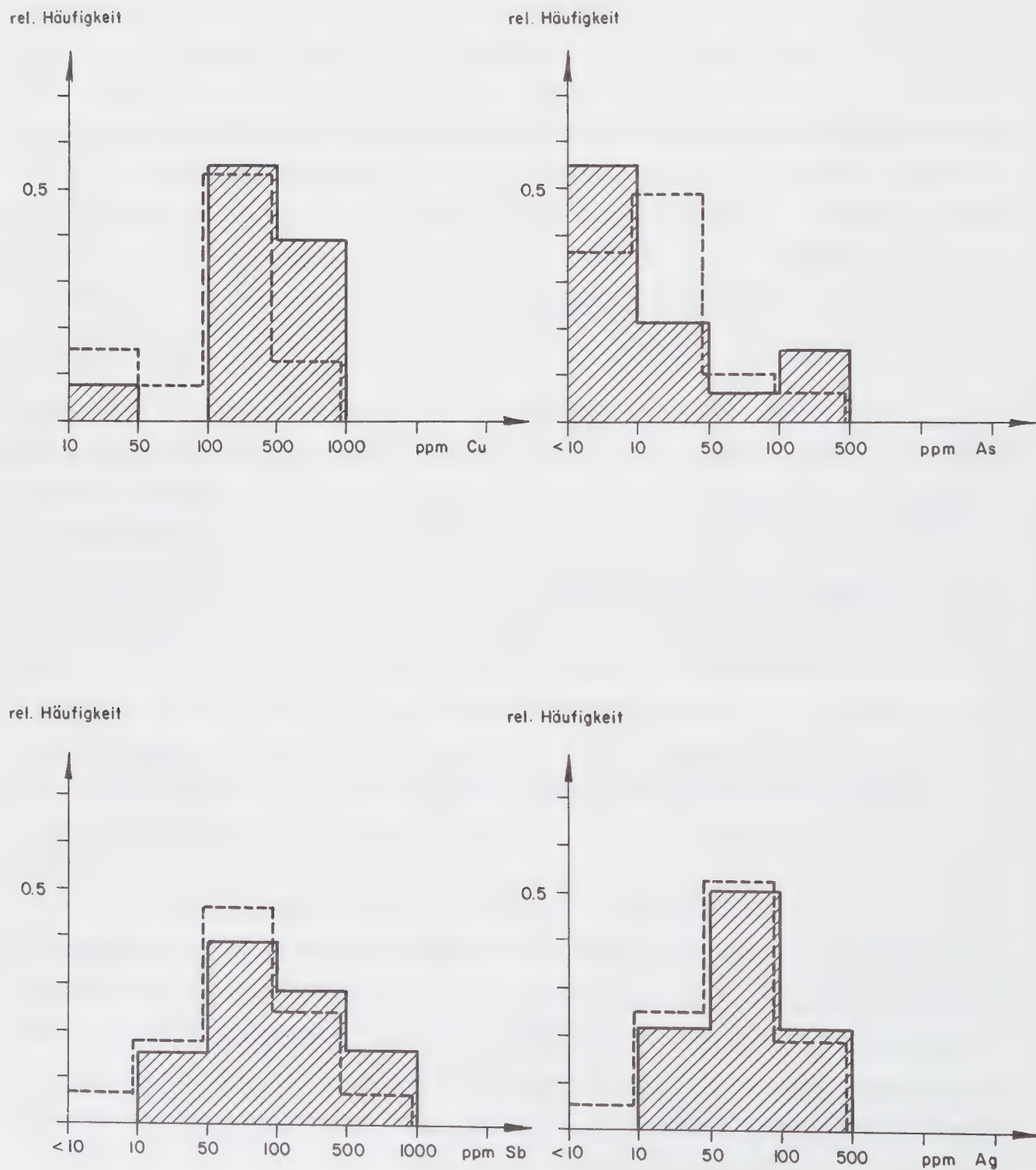
derung nach Gruppen sinnvoll ist. Solche Untersuchungen wurden in Kap. 7.2. erklärt.

Dass es nicht unvernünftig ist, die Proben der verschiedenen Gruppen auch zusammen zu untersuchen, zeigt ein Vergleich von Häufigkeitsverteilungen (Histogrammen) der Spurengehalte der Rohrproben mit jenen der Proben der restlichen Gruppen (Barren, Bleche, Gebrauchsgegenstände, Kunstgegenstände und Fragmente). In Fig. 25 sind die Histogramme für Kupfer, Arsen, Antimon und Silber abgebildet. Die Zinn- und Goldgehalte müssen von einer weiteren Analyse ausgeschlossen werden, da die beiden Elemente, wie in Kap. 7.2.2. gezeigt, oft zulegiert wurden. Die Histogramme zeigen, dass sich die beiden Gruppen in keinem Element signifikant unterscheiden. D. h. diese Elemente haben keine typischen Gehalte in den verschiedenen Gruppen, so dass eine gemeinsame Auswertung durchaus möglich ist.

Weiter muss man abklären, mit Hilfe welcher Mittel eine eventuell vorhandene Strukturierung des Probenmaterials gefunden werden kann. Hier sind viele Methoden bekannt. Relativ einfach ist es, Histogramme herzustellen (siehe auch Sayre [9]) und zu prüfen, ob sie eine oder mehrere Normalverteilungen darstellen. Da die Histogramme der Spurengehalte beider Gruppen zusammen betrachtet (siehe Fig. 25) pro Element nur eine Normalverteilung zeigen, kann uns diese Methode nicht weiterhelfen. Üblich ist auch das Auftragen der Gehalte eines Elementes auf der x-Achse gegen jene eines andern auf der y-Achse (siehe z. B. Fig. 19 oder auch Sieveking [11]). Mit diesem Verfahren konnten auch keine brauchbaren Resultate erzielt werden. Ebenso führten auch einige andere, weniger bekannte statistische Verfahren (z. B. Vergleich der Produkte aller Elementverhältnisse zweier Proben mit jenen aller andern Paare) nicht zum Erfolg.

Hodson [46] beschreibt in einem Artikel aufwendigere, moderne mathematische Methoden und deren Anwendung auf archäologische Probleme. Es handelt sich um Gruppenanalysen, die es mit Hilfe numerischer Prozeduren möglich machen, eine gegebene Gesamtheit von Proben auf Grund bestimmter Merkmale in homogenere Untergruppen einzuteilen. Für unser spezielles Problem schien die Anwendung der gewichteten Average-Link-Cluster-Analyse erfolgversprechend.

Fig. 25: Cu-, As-, Sb- und Ag- Histogramme von 18 Rohren (—)
und 17 Gegenständen der Restgruppe (--)



7.4.2. Beschreibung der Average-Link-Cluster-Analyse

Einzelheiten und Beispiele über diese Methode findet man bei Hodson, Sneath und Doran [45, 47, 48], hier sei lediglich in Kürze das Prinzip der Average-Link-Cluster-Analyse (im folgenden abgekürzt ALCA) erwähnt:

Für jede mögliche Paarkombination i-j von Proben wird eine Euklidische Distanz (D_{ij}) berechnet,

$$D_{ij} = \sum_k \sqrt{\frac{(X_{ik} - X_{jk})^2}{X_{ik}^2 + X_{jk}^2}}$$

wobei k = Elemente in der Probe i oder j

X_k = Spurengehalt von Element k

Diese D_{ij} werden in einer Gleichheits- (Similaritäts-) Matrix angeordnet, sie lassen sich mit Hilfe folgender Formel in Gleichheitsschwellen (G) umrechnen:

$$G = 100 - \frac{100 \cdot D_{ij}}{n}$$

wobei n die Anzahl der zur Analyse verwendeten Elemente k bedeutet.

Proben, die sich in jeder Hinsicht entsprechen, zeigen ein D_{ij} von 0, was einem G von 100% entspricht. Es lassen sich nun Gruppen einer bestimmten Gleichheit bilden, wobei bei der ALCA die Bedingung erfüllt sein muss, dass die mittlere Euklidische Distanz D_{ij} aller betrachteten Proben die betreffende Schwelle erreichen muss. (Als Beispiel in Fig. 26: P-1 und R-15 bilden eine Gruppe mit 94 %iger Gleichheit; die Zuordnung von R-27 zu diesen Proben mit 93 %iger Gleichheit bedeutet, dass die mittlere Gleichheit der Paare P-1/R-27 und R-15/R-27 diese Gleichheitsstufe erreicht.) Die gefundenen Beziehungen werden in Form eines Dendogramms (siehe Fig. 26) dargestellt. Eine ALCA ist ziemlich aufwendig, bedenkt man, dass für n Proben allein eine Matrix von $1/2 n(n-1)$ Elementen (z. B. für 49 Proben 1176 Elemente) nötig ist, ganz abgesehen von den weiteren Schritten, so dass es angezeigt ist, die Berechnungen mit einem Computer

durchzuführen. Hodson hat ein ALCA-Programm¹⁾ geschrieben und es uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

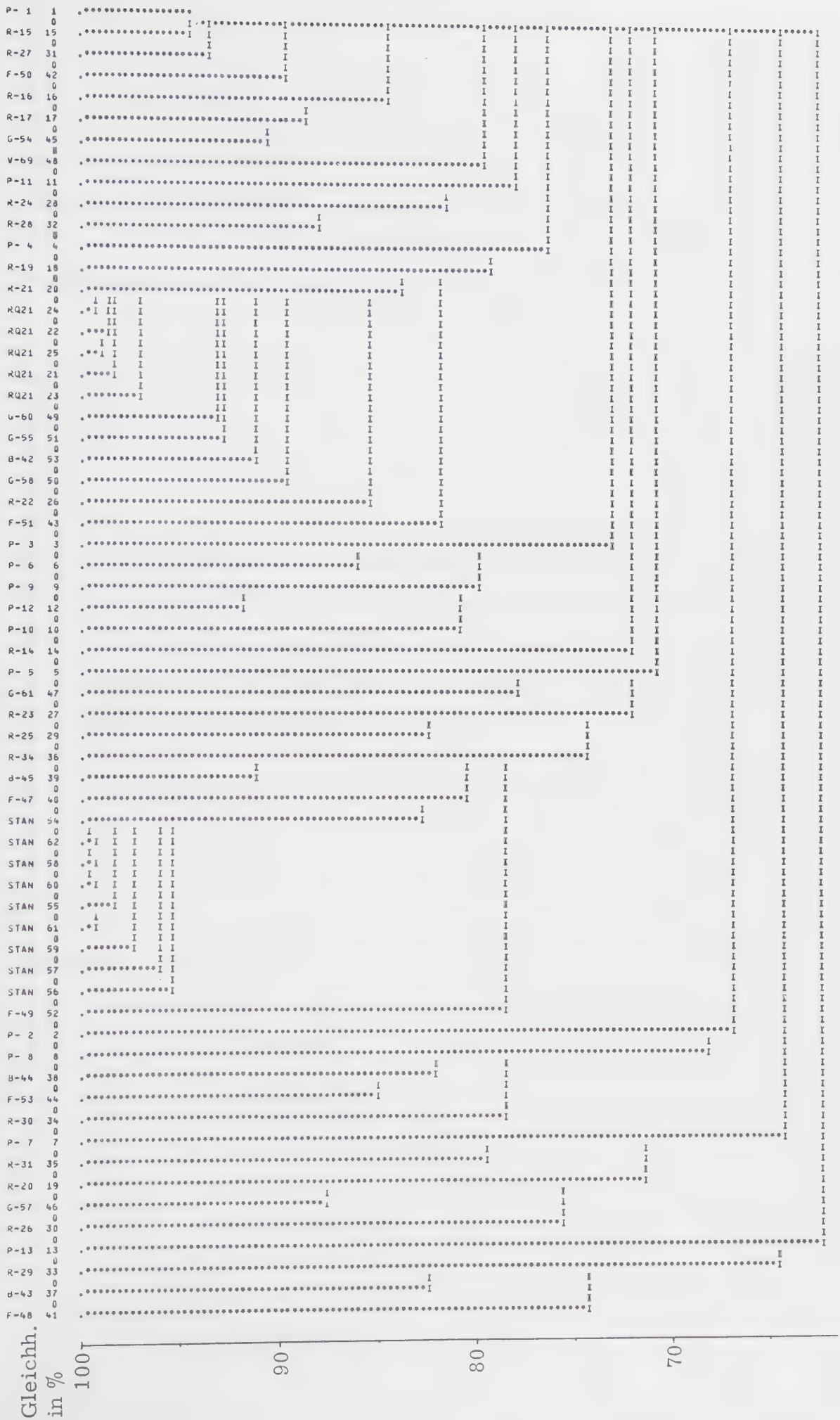
7.4.3. Resultate der Average-Link-Cluster-Analyse

Fig. 26 zeigt das vom Computer gezeichnete Dendogramm aller Normalproben (ergänzt durch 5 Proben eines Rohrquerschnittes und die früher erwähnten 9 Zweitstandards), die Gleichheitsschwellen sind eingetragen. In die Analyse einbezogen wurden nur vier Elementgehalte (Cu, As, Sb und Ag); Sn (und Au) darf, da es einzelnen Gegenständen eventuell zugesetzt wurde, nicht mitverwendet werden. Die Analyse ergibt folgendes:

- 1) Da die Reproduzierbarkeit der Elementgehalte $\pm 7 \%$ beträgt, sind höhere als 93 %ige Gleichheiten als zufällig zu bewerten und es muss erwartet werden, dass Proben der gleichen Gegenstände Gruppen mit dieser (oder zufällig besserer) Gleichheit bilden. Um diese Aussage zu bestätigen, wurden 5 Proben eines Rohrquerschnittes (Bez.: RQ 21) und 9 Zweitstandards (Bez.: STAN) in die Analyse einbezogen. Fig. 26 zeigt, dass die RQ 21-Proben eine Gruppe mit der tiefsten Gleichheit von etwa 96 % und die STAN-Proben eine solche mit etwa 95 % bilden.
- 2) Es ist nicht möglich eine Gleichheitsstufe zu finden, bei der alle Gegenstände einer Fundstelle in eine separierte Untergruppe eingeordnet werden. In Tab. 20 sind die Gegenstände der Fundstellen Avenches und Augst noch den im Dendogramm bei 73 % Gleichheit gebildeten Gruppen dargestellt. Man sieht, dass die Gegenstände einer Fundstelle nicht separiert in bestimmten Gruppen, sondern anscheinend mehr zufällig verteilt vorliegen. Dieser Befund könnte seine Erklärung darin haben, dass die Gegenstände einer Fundstelle ja nicht notwendigerweise von der gleichen Bleimine stammen müssen.

1) Programm CLADIS, geschrieben von F. R. Hodson in Algol und übersetzt von Dr. J. Patry, RZ-EIR in Fortran IV für CDC 6400/6500.

Fig. 26: Average-link cluster Analyse der Normalproben



Es ist jedoch auch nicht möglich, eine Gruppe zu finden, in der die Gegenstände nach ihrer Funktion getrennt eingeordnet würden. Tab. 21 zeigt die Verteilung der Rohre und Barren in die verschiedenen, bei 73 %iger Gleichheit gebildeten Gruppen. Wieder verteilen sich die Proben nicht in spezifische Gruppen, sondern sie sind mehr oder weniger über alle Gruppen zerstreut, was ähnlich wie oben mit verschiedenen Herkunftsminen erklärt werden könnte.

- 3) Einige Proben zeigen auffallende Aehnlichkeiten von über 90 %, nämlich P-1, R-15, R-27 (~ 92 %); R-17, G-54 (90 %); P-9, P-12 (91,5 %) und R-21, G-60, G-55, B-42 (91 %). Ueber die Ursachen dieser Gleichheiten können jedoch keine Angaben gemacht werden.

Tabelle 20: Gruppierung der Gegenstände einiger Fundstellen bei 73 %iger Gleichheit (nach Fig. 26).

Fundort	Gegenst.	Gruppen										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Avenches	Rohre restl. Proben	3	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-
		4	-	-	-	3	-	-	-	-	1	1
Augst	Rohre restl. Proben	2	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-
		1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 21: Gruppierung der Rohre und Barren bei 73 %iger Gleichheit (nach Fig. 26).

	Gruppen										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Rohre	9	-	1	-	3	-	1	1	2	-	1
Barren	3	5	-	1	-	1	1	1	-	1	-

Zusammenfassend lässt sich über die ALCA-Analyse der Spurenelementgehalte der untersuchten Bleiprobe n folgendes sagen:

- 1) Proben, welche demselben Bleistück entstammen (RQ21, resp. STAN) werden mit einer durch die Reproduzierbarkeit der analytischen Resultate bestimmten Gleichheit von $>90\%$ zu Gruppen zusammengefasst.
- 2) Für die übrigen Proben erfolgt auf der Gleichheitsschwelle 90% nur in vereinzelten Fällen eine Gruppenbildung (eine 4er Gruppe, eine 3er Gruppe und zwei Paare).
- 3) Selbst bei einer Gleichheit von 73% erfolgt nur eine schwache Gruppenbildung: Es werden aus insgesamt 49 Proben 11 Gruppen gebildet. Eine Korrelation dieser 11 Gruppen ist weder mit Fundorten noch mit der Art der Bleigegenstände ersichtlich. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in den vielen möglichen Herkunftsminen der Bleigegenstände. Eine weitergehende Auswertung scheint erst möglich, wenn umfassende Analysen aller in Frage kommenden Minen greifbar sind.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit umfasst zwei Hauptpunkte:

- 1) Die Einführung der rein instrumentellen Aktivierungsanalyse mit Ge(Li)-Detektoren und elektronischer Datenverarbeitung.
- 2) Die Analyse einer repräsentativen Zahl von römischen Bleigegenständen und die Evaluation des Informationswertes der bestimmten Spurenelemente in römischem Blei.

Zur Analyse wurde wie folgt vorgegangen: Die den Gegenständen entnommenen Proben wurden sorgfältig gesäubert und aus Gründen der Neutronenadsorption und γ -Selbstabschirmung in eine definierte Standardform gebracht. Nach einer Bestrahlung von etwa 4 Stunden im Reaktor Saphir (integrierte Neutronendosis $10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$) wurden mit der hochauflösenden Ge(Li)-Diode γ -Spektren erhalten, welche mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung ausgewertet wurden. Zu diesem Zwecke wurde das Computerprogramm JEANNE entwickelt. Es berechnet die Intensität der γ -Linien durch Integration einer zusammengesetzten analytischen Funktion, welche nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in 4 - 10 Iterationsschritten der Peakform angenähert wird. Die verwendete Funktion setzt sich zusammen aus zwei Gauss- und einer arctg-Funktion für einen Einzelpeak und je einer Gauss- und arct-Funktion bei zwei sich überlappenden Peaks. Der Untergrund wird mit einem kubischen (bzw. quadratischen) Polynom angenähert. Das Programm führt die Intensitätsberechnung beliebiger, energiemässig definierter γ -Linien durch und ist fähig, alle nötigen Korrekturen anzubringen und - nach Vergleich mit einem Standard - die Konzentrationen der gewünschten Elemente anzugeben. Umfangreiche Tests ergaben, dass die Genauigkeit der berechneten Parameter (Formparameter, Position, Amplitude des Photopeaks) bei einer genügend guten Statistik (mehr als 10'000 Impulse im Photopeak) für einen Einzelpeak besser als $\pm 1 \%$ ist. Im Falle des Doppelpeaks gilt diese Genauigkeit ebenfalls, solange die Intensität des kleineren der beiden Peaks noch mindestens 20 % der Intensität des grösseren beträgt. Das Programm benötigt für die vollständige Berechnung eines Nuklides auf der CDC 6500/6400 der ETH je nach der Anzahl Iterationsschritte zwischen 1 und 2 sec.

Die beschriebene Methode wurde angewendet auf rund 75 römische Gegenstände für die Daten über die Konzentrationen der Elemente Sn, Au, Cu, As, Sb und Ag erhalten wurden. Die instrumentelle Aktivierungsanalyse eignet sich dazu, weil:

- a) nur kleine Probenmengen benötigt werden (15 - 250 mg),
- b) die zerstörungsfreie Analyse weitere andersartige Untersuchungen der gleichen Probe erlaubt,
- c) mehrere Elemente (Sn, Au, Cu, As, Sb, Ag) gleichzeitig bestimmt werden können und
- d) die Methode routinemässig angewendet werden kann und somit die Untersuchung grössere Probenzahlen ermöglicht.

Die Auswertung der Resultate mit Hilfe statistischer Methoden (Korrelationen, Histogramme, Average-Link-Cluster-Analyse) ergab folgendes:

- a) Die Reproduzierbarkeit der Analysenresultate beträgt $\pm 7\%$, wobei der grösste Teil des Fehlers von Flussinhomogenitäten in der Bestrahlungsposition im Reaktor Saphir herrührt. Die Richtigkeit der Resultate wird vorwiegend durch die Güte des Standards bestimmt, sie wird auf $\pm 15\%$ geschätzt.
- b) Die Homogenität der Bleigegenstände wurde geprüft, indem einem Rohrlängsschnitt und vier Rohrquerschnitten Proben entnommen wurden. Die Streuung der Analysenresultate lag innerhalb der Reproduzierbarkeit, so dass man die Entnahme einer Probe von 15 - 250 mg als repräsentativ für den Gegenstand betrachten kann.
- c) Der Vergleich der Bleibarren mit den Bleirohren ergab für die Zinn- und Goldgehalte signifikant verschiedene Werte (für Barren um 5.0 bzw. 0.01 ppm, für Rohre um 1700 bzw. 0.14 ppm), während die Arsen-, Antimon-, Kupfer- und Silbergehalte ähnlich waren. Es wird vermutet, dass die Römer ihren Rohren bewusst Zinn zulegierten, wobei das Gold als Verunreinigung des Zinns dazukam. Es war allerdings nicht möglich, Gründe für diese relativ kleine Zulegierung von Zinn zu finden.
- d) Es liess sich zeigen, dass die Römer die Wasserrohre nach deren Formung aus Bleiblechen durch Uebergiessen der entstehenden Naht mit zusätzlichem, gewöhnlichem Blei gedichtet haben.

e) Es wurde eine Average-Link-Cluster-Analyse der Bleibarren und aller Normalproben durchgeführt. Bei den Barren war es nicht möglich, separierte Gruppen mit Barren von (vermuteten) gleichen Minengebieten zu finden. Bei den Normalproben liess sich weder eine Separierung nach Fundorten noch eine nach funktionellen Gruppen finden. Dies könnte seinen Grund bei der grossen Zahl möglicher Gruben, welche sich in bezug auf Spurengehalte (auch wenn sie an der gleichen Erzader liegen) sehr stark unterscheiden, haben. Eine weitere Auswertung liesse sich erst durchführen, wenn die Spurengehalte aller möglichen römischen Bleiabbaulager bestimmt würden, was eine umständliche und viel Zeit beanspruchende Arbeit sein dürfte.

Literaturverzeichnis

- [1] Werner, A. E. A., Anal. Chem., 40, No. 2 (1968), 28 A
- [2] Miller, F. J., et al., Radioisotope and Radiation Applications
Isotopic Methods of Examination and Authentication in Art and Archaeology. ORNL-IIC-21 (Okt. 1970)
- [3] Gordus, A. A., Chemistry, 41, No. 5 (1968), 8
- [4] Gordus, A. A., New Sci., 17 (1968), 128
- [5] Metcalf, D. M., Schweizer, F., Archaeometry, 12, 2 (1970), 173
- [6] Metcalf, D. M., Schweizer, F., Archaeometry, 13, 2 (1971) 177
- [7] Wytttenbach, A., Hermann, H., Archaeometry, 10, (1967), 139
- [8] Sayre, E. V., Smith, R. W., Science, 133, 3467 (1961), 1824
- [9] Sayre, E. V., Some Ancient Glass Specimens with Compositions of
Particular Archaeological Significance, BNL-879 (July 1964)
- [10] Sayre, E. V., Refinement in Methods of Neutron Activation Analysis of
Ancient Glass Objects through the Use of Lithium Drifted Germanium
Diode Counters, CDU/UDC/DK: 571:539.125.3
- [11] Sieveking, G. de G., Nature, 228, (1970), 251
- [12] Sayre, E. V., Chan, L. -H., Sabloff, J. A., High Resolution Gamma
Ray Spectroscopic Analysis of Mayan Fine Orange Pottery, BNL-13133
(1968)
- [13] Harbottle, G., Archaeometry 12, 1 (1970), 23
- [14] Olin, J. S., Sayre, E. V., Compositional Categories of Some English and
American Pottery of the American Colonial Period. BNL-13134 (1968)
- [15] Al Kital, R. A., et al., Hajar Bin Humeid: Investigations at a Pre-Islamic
Site in South Arabia. (The Johns Hopkins Press), Baltimore, 1969

- [16] Jagamadha Rao, N., et al., Investigation of Trace Element Distribution in Potsberds by Activation Analysis. Jahresbericht der indischen AEC 1967, 498
- [17] Griffin, J. B., American Antiquity, 34, 1 (1969)
- [18] Lux, F., Braunstein, L., Z. Anal. Chem., 221, (1966), 235
- [19] Strauss, K., Aktivierungsanalytische Untersuchungen von Pigmenten aus Gemälden süddeutscher Maler des 17. und 18. Jahrhunderts. Dissertation TH München (1968)
- [20] Gowland, W., Archaeologia, 57, (1901), 365
- [21] Gowland, W., J. Royal Anthropol., 42, (1912), 235
- [22] Tylecote, R. F., Metallurgy in Archaeology, London, 1962
- [23] Davies, O., Roman Mines in Europe, London 1935
- [24] Brandenstein, M., Schroll, E., Archaeologia Autrica, Beiheft 3, (1958) 116
- [25] De Carvalho, A. H., Rev. Post. Quim., 6, No. 1 (1964), 35
- [26] Whittik, G. C., Ur-Schweiz, 29, No. 1 (1965), 17
- [27] Ur-Schweiz, 16, 3 (1952), 53
- [28] Grögler, N., et al., Z. Naturforsch., 21 a, No. 7 (1966), 1167
- [29] Strahlenchemie, Kaindl, K., Hrsg., Heidelberg, 1967
- [30] Robinson, D. C., A Computer Program for the Determination of Accurate Gamma Ray Line Intensities from Germanium Couhter Spectra. AERE-RG 144 (1969)
- [31] Winiger, P., persönliche Mitteilung (1970)
- [32] Baedeker, P. A., Anal. Chem., 43, No. 3 (1971), 405
- [33] Wyttenbach, A., Patry, J., EIR-Interner Bericht, TM-CH-71 (1965)
- [34] Routti, J. T., Sampo, A Fortran IV Program for Computer Analysis of Gamma Spectra from Ge(Li) Detectors, and for other Spectra with Peaks. UCRL-19452 (Okt. 1969)

- [35] Ewalds, K., Verfahren zur Analyse Komplexer -Spektren in der Halbleiterspektroskopie, Jül-709-RG (1971) und
Varnell, L., and Trischuk, J., Nucl. Instrum. Methods, 76 (1969), 109
- [36] Marquart, D. W., J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, (1969), 431
- [37] Petrikovits, H. von, Erzmetall, 11, No. 12 (1958), 594
- [38] Junod, E., Etudes d'analyse par activation le comptage de radionucléides de périodes courtes, vol. I. (Pts. A+B)
- [39] Varlashkin, P. G., Zganjar, E. F., Nucl. Phys., A 130, (1969), 182
- [40] Currie, L. A., Anal. Chem., 40, No. 3 (1968), 586
- [41] Junghans, S., Studien zu den Anfängen der Metallurgie I (SAM 1), Berlin 1960
- [42] Waterbolk, H. T., Helinium, 5, (1965), S. 242
- [43] Witter, D. W., Metall und Erz, 30, 15 (1933), 244
- [44] Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Leipzig, 1929
- [45] Doran, J. E., et al., Nature, 210 (1966), 688
- [46] Hodson, F. R. et al., Biometrika, 53, 3 und 4 (1966), 311
- [47] Hodson, F. R., World Archaeology, 1, No. 1 (1969), 40
- [48] Hodson, F. R., World Archaeology, 1, No. 3 (1970), 299
- [49] Brill, R. H., Wampler, J. M., Application of Science in Examination of Works of Art, Boston
- [50] Plinius, Nat. Hist. 34, 48
- [51] Wyttenbach, A., J. Radioanal. Chem., 8, (1971), 335
- [52] Brill, R. H., Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 269 (1970), 146

Anhang A: Ermittlung der festgehaltenen Beziehungen D/A , B/A und $p\sigma$ und eines Näherungswertes für σ .

Aus den in Abschnitt 2.4.2.2. erwähnten Gründen soll versucht werden, eine möglichst einfache, nur energieabhängige Funktion für jede der obengenannten Beziehungen zu finden. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass diese Funktionen nur solange gültig sind, als sich die Energieeichung in keV/Kanal und die instrumentell bedingte Peakform nicht wesentlich ändern. Die hier ermittelten Relationen gelten für eine Verstärkung von 1 Kanal/keV.

1. Bestimmung von A , B , D , σ , m einzelner Standardpeaks und der Koeffizienten der Beziehungen σ , D/A , B/A und $p\sigma$

Die diversen Peakformparameter wurden mit Hilfe des Programms PARAM, welches vollständig von D. C. Robinson [30] übernommen wurde, bestimmt. PARAM verwendet die Funktion (3.1 + 3.2 + 3.3), der Untergrund wird durch eine Konstante angenähert. Damit der Untergrund tatsächlich annähernd linear ist, werden nur sorgfältig ausgewählte Einzelpeaks berechnet. Dafür ist es möglich, alle Parameter frei iterieren zu lassen. Folgende γ -Linien wurden bestimmt:

^{114m}In	0,190 MeV	^{60}Co	1,173 MeV
^{133}Ba	0,356	^{22}Na	1,2745
^{198}Au	0,411	^{24}Na	1,7514
^{137}Cs	0,6616	^{88}Y	1,8361
^{54}Mn	0,8348	^{38}Cl	2,1668
^{88}Y	0,898		

Damit erhält man einen Satz von Parametern über den ganzen Energiebereich.

Man bestimmt nun für jede gemessene Energie die Verhältnisse σ , B/A , D/A und $p\sigma$. Fig. 27, 28, 29 und 30 zeigen die ermittelten Funktionen.

Fig. 27: $\sigma = a_1 + a_2 E$

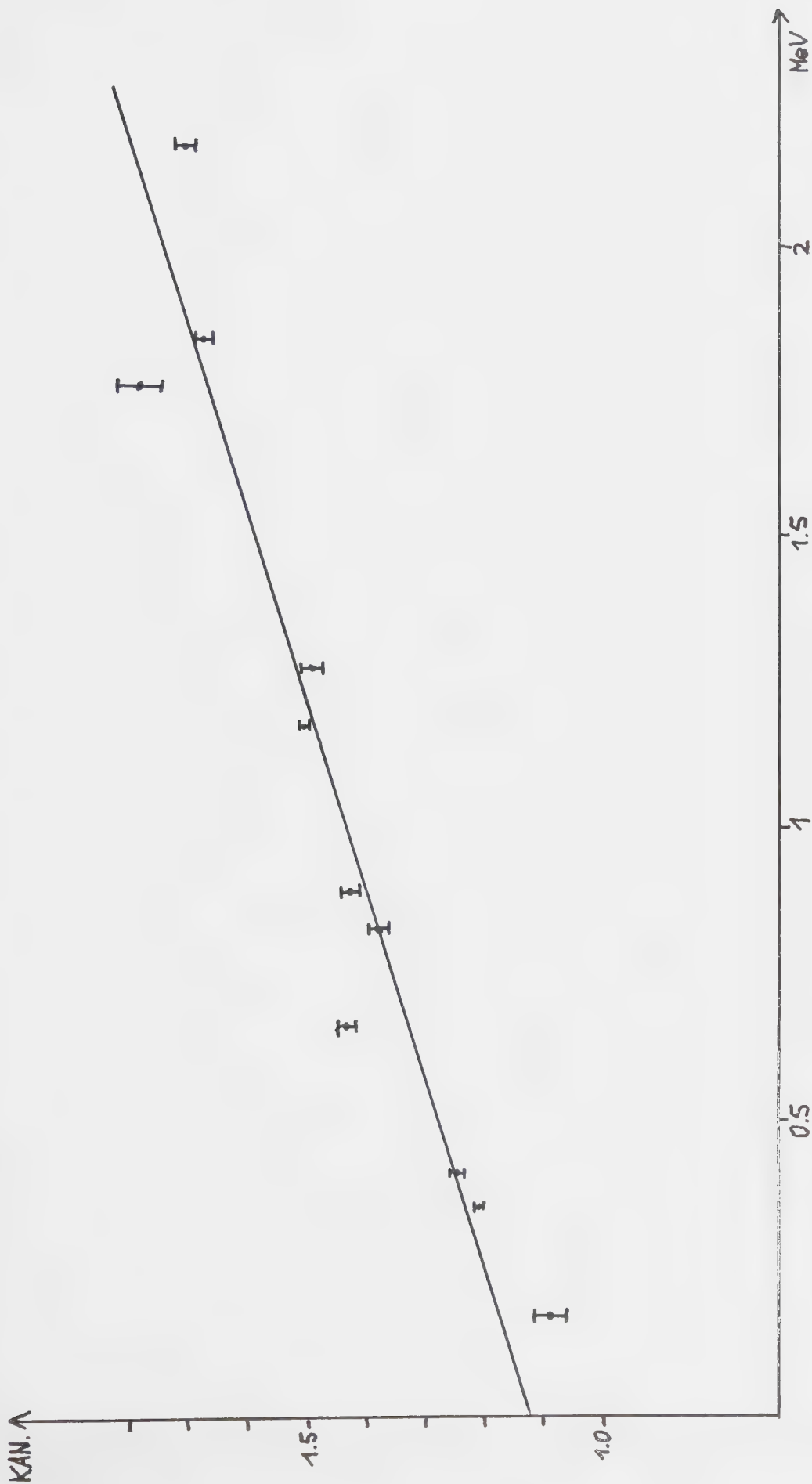


Fig. 28: $B/A = a_3 + a_4 E$



Fig. 29: $D/A = a_5 + a_6 E + a_7 E^2$



Fig. 30: $p\sigma = a_8 + a_9 E$

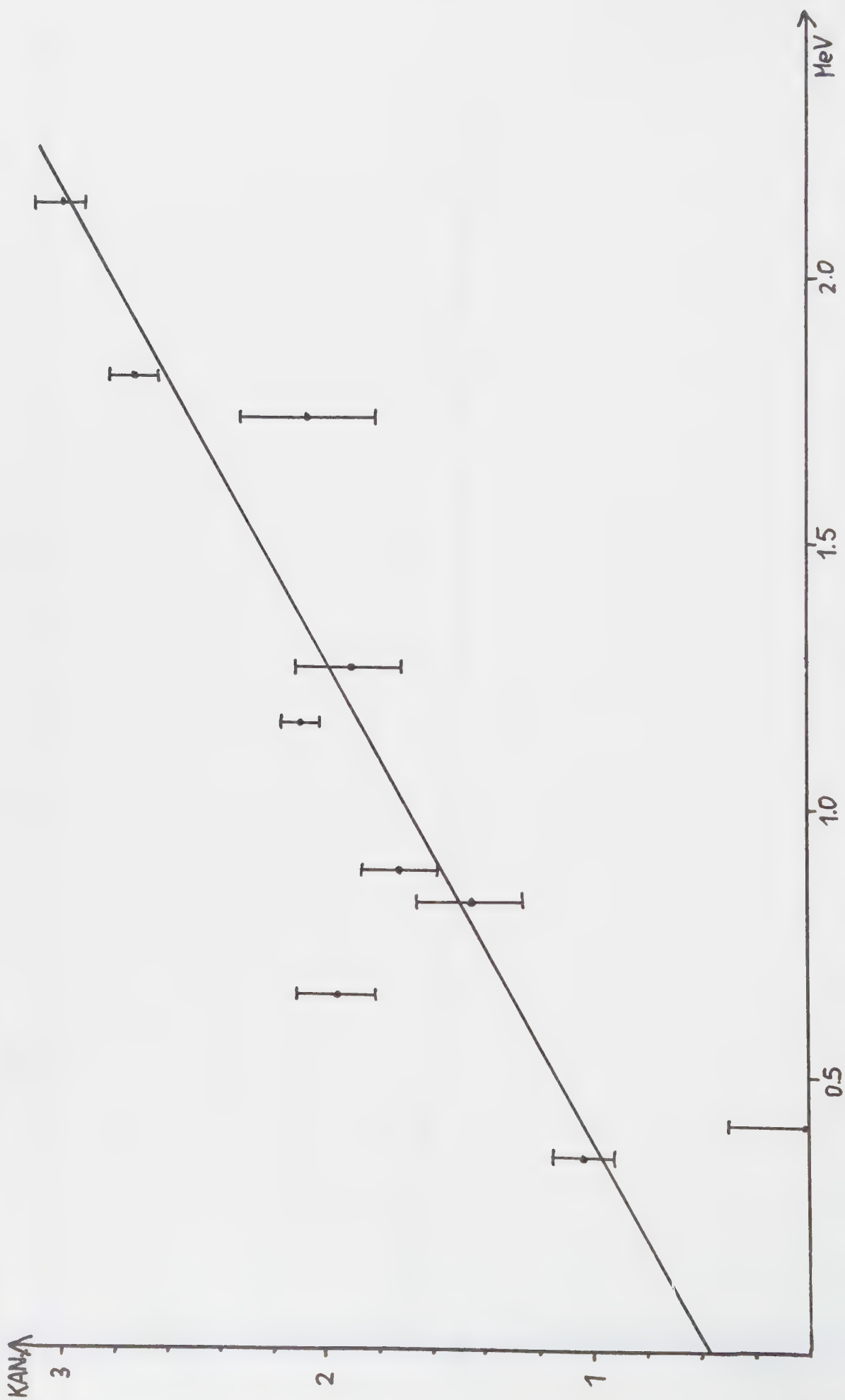


Fig. 27	beste gefundene Funktion	$= a_1 + a_2 E$
Fig. 28	" " "	$B/A = a_3 + a_4 E$
Fig. 29	" " "	$D/A = a_5 + a_6 E + a_7 E^2$
Fig. 30	" " "	$p = a_8 + a_9 E$

Werte für a_1	$: 1,1189 \pm 0,0240$	[Kanäle]
a_2	$: 0,3178 \pm 0,0161$	[Kanäle] · [MeV] ⁻¹
a_3	$: 1,3759 \pm 0,2347$	
a_4	$: -0,1838 \pm 0,1434$	[MeV] ⁻¹
a_5	$: 8,8853 \pm 0,7101$	
a_6	$: 1,3064 \pm 3,0064$	[MeV] ⁻¹
a_7	$: -0,3948 \pm 0,5295$	[MeV] ⁻²
a_8	$: -0,5898 \pm 0,1907$	[Kanäle]
a_9	$: 0,1091 \pm 0,1164$	[Kanäle] · [MeV] ⁻¹

Anhang B: Funktionell geordnete Zusammenstellung aller untersuchten Bleigegegenstände

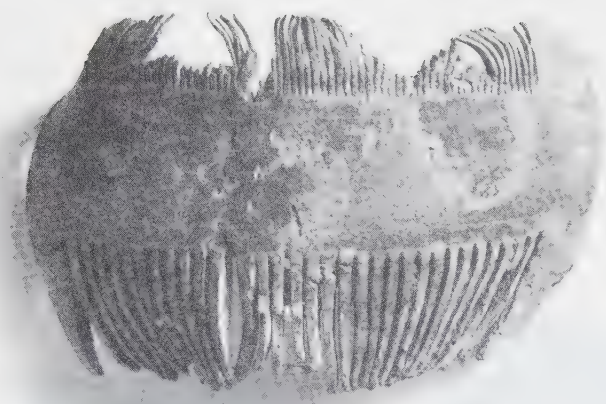
Gegenstand	Bez.	Fundort	Donator	(Inv. Nr.)	weitere Information Literatur
Barren	P-1	Hint's Common, Staffs	British Museum, London		Gowland [20] vgl. Nr. 50 Tylecote [22] vgl. Nr. 22
	P-2	Bristol	"	"	Gowland vgl. Nr. 15 Tylecote vgl. Nr. 18
	P-3	Heyshaw Moor, Nidderdale	"	"	Gowland vgl. Nr. 12 Tylecote vgl. Nr. 16
	P-4	Cheshunt	"	"	Tylecote vgl. Nr. 67
	P-5	Bossington, Stockbridge, Hunts.	"	"	Gowland vgl. Nr. 27 Tylecote vgl. Nr. 21
	P-6	Hexgrave Park, Wotts	"	"	Gowland vgl. Nr. 4 Tylecote vgl. Nr. 1
	P-7	Nr. Blaydon	"	"	Gowland vgl. Nr. 14 Tylecote vgl. Nr. 17
	P-8	Pulborough, Sussex	"	"	Gowland vgl. Nr. 6 Tylecote vgl. Nr. 8
	P-9	Cromford Moor, Wirkswood	"	"	Gowland vgl. Nr. 1 Tylecote vgl. Nr. 14
	P-10	Tansley Moor, Matlock	"	"	Gowland vgl. Nr. 3 Tylecote vgl. Nr. 12
	P-11	Snailbeack Mine	"	"	Gowland vgl. Nr. 22 Tylecote vgl. Nr. 20
	P-12	Arbon	Dr. Grögler, Univ. Bern		Gewicht 145 kg, dat. 70-100n. Chr. Grögler 28, Probe Nr. 9
	P-13	Basel	Hist. Museum, Basel	(1905.6636a)	Gewicht 33 kg

Gegenstand	Bez.	Fundort	Donator	(Inv. Nr.)	weitere Information Literatur
Wasserlei- tungsrohre	R-14	Augst, Parz. 473	(CH)	Römermuseum Augst	(1924.125)
	R-15	Augst	(CH)	"	(1936.37)
	R-16	Augst	(CH)	"	(1928.651)
	R-17	Avenches	(CH)	Musée d'Avenches	Lichtweite etwa 5 cm
	R-18	Avenches	(CH)	"	Lötstelle zwischen zwei Rohren
	R-19	Avenches	(CH)	"	Lichtweite etwa 10 cm
	R-20	Avenches	(CH)	"	Lichtweite etwa 12 cm
	R-21	Toffen	(CH)	Bern.Hist. Museum	Grögler [28], Probe Nr. 4
	R-22	Herculanum	(I)	Dr. Grögler, Uni Bern	Grögler, Probe Nr. 5
	R-23	Caldas de Monique	(P)	"	Grögler, Probe Nr. 8
	R-24	Magdalensberg	(Au)	"	Grögler, Probe Nr. 6
	R-25	Augst	(CH)	"	Grögler, Probe Nr. 2
	R-26	Coimbra	(P)	"	Grögler, Probe Nr. 7
	R-27	Avenches	(CH)	"	Grögler, Probe Nr. 1
	R-28	Pompeji	(I)	"	---
	R-29	Yverdon	(CH)	"	Grögler, Probe Nr. 3
	R-30	Windisch	(CH)	"	Lichtweite etwa 15 cm
	R-31	Windisch	(CH)	Vindonissa-Mus. Brugg	Lichtweite etwa 30 cm, Wand- dicke 0,5 cm
	R-32	Windisch	(CH)	"	Lichtweite 5 cm, Wanddicke 0,1 cm
	R-33	Windisch	(CH)	"	Rohrbogen, Lichtweite etwa 6 cm
	R-34	Avenches	(CH)	Musée d'Avenches	Fragment eines dicken Rohres

Gegenstand	Bez.	Fundort	Donator	(Inv. Nr.)	weitere Information Literatur
Bleche	R-35	Toffen	Bern. Hist. Museum		Nahtstelle des Rohres R-21
	R-36	Coimbra	Dr. Grögler, Univ. Bern		" " R-26
	R-37	Windisch	" "		" " R-30
	R-38	Avenches	Musée d'Avenches		" " R-19
	R-39	Avenches	" "		" " R-20
	R-40	Avenches	" "		" " R-17
	R-41	Windisch	Vindonissa-Mus. Brugg		" " R-31
	B-42	Avenches	Musé d'Avenches		Dicke etwa 1 mm
	B-43	Avenches	" "	(3865)	--
	B-44	Ersigen-Murain	Bern. Hist. Museum	(K46207)	-- (siehe Abb. 7)
	B-45	Avenches	Musée d'Avenches		Dicke etwa 1 cm
Fragmente	F-46	Avenches	" "	(70/K3765)	Plättchen
	F-47	Avenches	" "		--
	F-48	Avenches	" "	(67/K3299)	Ueberreste eines geschmolzenen Gegenstandes
	F-49	Avenches	" "	(70/K3988)	--
	F-50	Avenches	" "	(70/3862)	Ueberreste eines geschmolzenen Gegenstandes
	F-51	Augst	Römermuseum Augst		fladenförmige Ueberreste eines geschmolzenen Gegenstandes
	F-52	Schinznach	Bern. Hist. Museum		--
	F-53	Windisch	" " "		-- (siehe Abb. 8)

Gegenstand	Bez.	Fundort	Donator		(Inv. Nr.)	weitere Information Literatur
Gebrauchs- gegenstände	G-54	Avenches	(CH)	Musée d'Avenches	(792)	grosses kubisches Bleigewicht
	G-55	Avenches	(CH)	" "	(5018)	walzenförmiges Bleigewicht
	G-56	Orpund	(CH)	Bern. Hist. Museum	(23020)	Gewicht (siehe Abb. 12)
	G-57	Bern	(CH)	" " "	(13914)	Gewicht (siehe Abb. 13)
	G-58	Vechingen	(CH)	" " "	(14216)	Fragment eines Bleiklotzes
	G-59	Colombier	(CH)	" " "	(27262)	Gewicht (siehe Abb. 14)
	G-60	Bern	(CH)	" " "	(31747)	kleines Bleigefäss (siehe Abb. 10)
Kunstgegen- stände	G-61	Windisch	(CH)	Vindonissa-Museum Brugg	(33356)	viereckige Platte, wahrscheinlich auf Holzplatte genagelt (Abschl. Bleirohr)
	K-62	Aare-Zühl-Kanal	(CH)	Bern. Hist. Museum	(14324)	Rundplakette mit Relief (siehe Abb. 6)
	K-63	Visp	(CH)	" " "	(27260)	Relief, den Raub des Ganymed dar- stellend (siehe Abb. 5)
	K-64	Bern	(CH)	" " "	(27916)	Bleiwürfel mit seitl. Oeffnungen (Abb. 11)
	K-65	Herzogenbuchsee	(CH)	" " "	(37557)	Doppelkamm (siehe Abb. 4)
	K-66	Muri	(CH)	" " "		Dea Artio, Lötstelle I zwischen Figur und Podest
	K-67	Muri	(CH)	" " "		Dea Artio, Lötstelle II von K-66
Verschie- denes	V-68	Bern	(CH)	" " "	(32128)	Klöppel einer Glocke aus Eisen+Blei (siehe Abb. 9)
	V-69	Jülich	(D)	Dr. Grögler, Uni Bern		Bleisargfragment
	V-70	Augst	(CH)	Hist. Museum Basel	(1906.741)	Münzgiessform einer Falschmünzen- werkstatt
	V-71	Avenches	(CH)	Musée d'Avenches	(2324)	Aussuss eines Hohlraumes

Gegenstand	Bez.	Fundort	Donator	(Inv. Nr.)	weitere Information Literatur
	V-72	Münster Basel	Hist. Museum Basel		Fragment eines mittelalterlichen Bleisarges
	V-73	Kerkouan	Landesmuseum Zürich		Bleikammer einer punischen Figur
	V-74	-	-		modernes Reinstblei



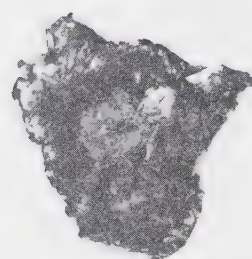
4



6



5



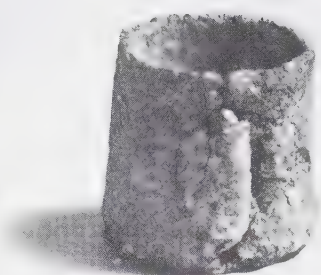
7



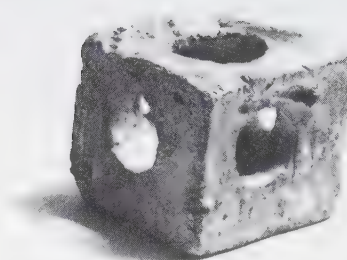
8



9



10



11



12



13



14

Curriculum vitae

Am 19. Mai 1945 wurde ich, Pius August Schubiger, in Uznach/SG geboren.

Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule in Uznach und des Lehrerseminars in Rorschach, welches ich mit dem Erwerb des Lehrerpates ab-schloss, immatrikulierte ich mich im April 1965 an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich.

Ich besuchte Vorlesungen und Uebungen bei den Herren Professoren Dreiding und Eugster, Frau Professor Fritz-Niggli, den Herren Professoren Hadorn und Labhart, Fräulein Professor Meyer sowie den Herren Professoren Oswald, Philipsborn, Schmid, Staub, Tardent, van der Waerden, Wagnière und Werner und den Dozenten Hediger, Ludwig, Christen und Wytttenbach.

Nach Abschluss der Grundausbildung begann ich unter der Leitung von Herrn PD Dr. Wytttenbach und Herrn Prof. Dr. Oswald die Diplomarbeit, welche ich im Herbst 1969 beendete. Anschliessend entstand unter der Leitung der gleichen Herren die vorliegende Dissertation, die ich im Winter 1971/72 abschloss.

Seit 1969 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Eidg. Institut für Reaktor-forschung in Würenlingen/AG tätig.

